Geschlossen am 28. August 1915.

Chemical Lib.

1915. No. 16 u. 17.

PERIODICAL ROOM
RECEIVED
OCT 21 1915
UNIV. OF MICH.
LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 92.

VIERTES UND FÜNFTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

Max Mayer: Über einige Nitroderivate der o-Tolylsäure . . . 137

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXII. E. von Meyer: Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile 174

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Manthner: Zur Kenntnis des Trimethylgallussaldehyds und des Syringaaldehyds 194

Adolf Jolles: Beitrag zur Oxydation phenolartiger Substanzen . 202

R. Frh. von Walther: Über Gewinnung von Pikraten des Äthylpyridoniums und analoger Basen 206

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Über einige Nitroderivate der o-Toluylsäure;

von

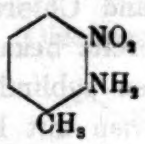
Max Mayer.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Chem. Technologie organ. Stoffe d. k. k. Techn. Hochschule in Wien.]

Die Sandmeyersche Reaktion, die durch Einwirkung von Cyankalium bei Gegenwart von Kupferoxydulsalzen auf diazotierte primäre aromatische Amine den Austausch der Amidogruppe gegen die Cyangruppe und durch Verseifung des entstandenen Nitrils auch durch die Carboxylgruppe gestattet, ist bekanntlich allgemeiner Anwendbarkeit fähig. Auf ihr beruht auch im wesentlichen der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung. Auf diesem Wege lassen sich, von den Nitrotoluidinen, $CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:3$, $1:2:5$, $1:3:5$, ausgehend, noch nicht beschriebene Körper gewinnen, von denen ich einige aus den beiden erstgenannten Nitrotoluidinen abgeleitete Substanzen dargestellt habe.

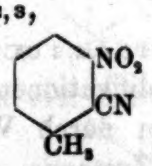
I. Nitroprodukte.

Die Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion führte zunächst vom Nitrotoluidin 1,2,3,



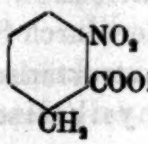
(Ausgangsprodukt),

zum Nitrotolunitril 1,2,3,



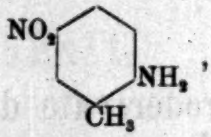
,

das durch Verseifung in die Nitrotoluylsäure 1,2,3,

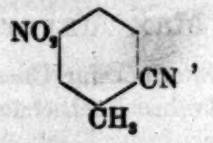


,

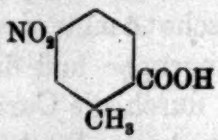
überging. Die Benutzung der gleichen Methode lieferte vom Nitrotoluidin 1,2,5,



ausgehend das Nitrotolunitril 1,2,5,



das zum Nachweis seiner Konstitution in die auf diesem Wege noch nicht dargestellte Nitrotoluylsäure 1,2,5,



übergeführt wurde. Die beiden Nitrile und die vicinale Nitrotoluylsäure sind neu, die unsymmetrische Säure erwies sich identisch mit der von Jacobsen aus Nitroxylol gewonnenen „γ-Nitrotoluylsäure". Beide Säuren sind sehr beständig; die zwei Nitrile zeigen die allen Nitrilen zukommende Empfindlichkeit gegen Säuren und Alkalien in besonders hohem Maße; sie werden sogar bereits von siedendem Wasser merklich angegriffen und verseift. Beide Nitrile sind geruchlos und stimmen in ihren typischen Eigenschaften mit denen anderer Nitrile überein; sie sind schwer löslich und lösen sich in der Kälte nur in Benzol, Aceton und Chloroform. Ihr Verhalten ist völlig analog dem der bereits bekannten Isomeren. Sie sind bei vorsichtigem Erwärmen sublimierbar, verpuffen aber bei raschem Erhitzen und geben mit konzentrierter H_2SO_4 eine tiefbraune Lösung.

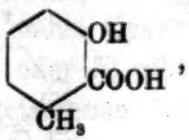
Die Nitrotoluylsäure 1,2,3 existiert — wie später gezeigt werden soll — in zwei Modifikationen, die sich von der gleichen hypothetischen Hydratform durch Wasserabspaltung ableiten. Im frisch hergestellten Zustande zeigt sie bemerkenswerte Unterschiede im physikalischen Verhalten gegenüber den bekannten Isomeren; in der durch Sintern an der Luft daraus allmählich entstehenden, strukturisomeren Form ergibt sich hingegen vollkommene physikalische Analogie mit den iso-

meren Säuren. Untereinander unterscheiden sich beide Formen nur in physikalischer Hinsicht; ihr chemisches Verhalten ist identisch und besonders charakteristisch bei der Reduktion und Esterifizierung; in diesen Fällen nimmt die Säure kraft ihrer eigentümlichen Konstitution (Carboxylgruppe zwischen zwei o-Substituenten) eine Ausnahmestellung ein. Die Derivate der Säure (Ester und Salze) schließen sich im allgemeinen ihren Isomeren an.

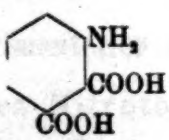
Versuche, eine der vier Nitrotoluylsäuren unbekannter Struktur mit der von mir dargestellten zu identifizieren und damit deren Struktur nachzuweisen, hatten ein negatives Resultat.

II. Reduktionsprodukte.

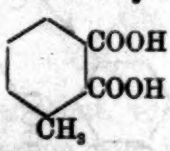
Der zweite Teil der Arbeit sollte zu den Reduktionsprodukten, den Amidoverbindungen, führen. Es mißlang jedoch, die versuchte Reduktion des Nitrotolunitrils 1,2,5 — wie später auseinandergesetzt werden soll — auszuführen; die Reduktion der Nitrotoluylsäure 1,2,3 dagegen ließ sich glatt durchführen, ohne daß jedoch die Isolierung der Amidotoluylsäure 1,2,3 möglich gewesen wäre, da sich dieselbe beim Konzentrieren der Lösung ihres Chlorhydrates in CO_2 und m-Toluidin zerlegt. Immerhin konnte die Existenz der gelösten Amidotoluylsäure durch Überführen in



Oxytoluylsäure 1,2,3 (Diazotierung und Umkochen), in vic. Amido-o-phtalsäure,

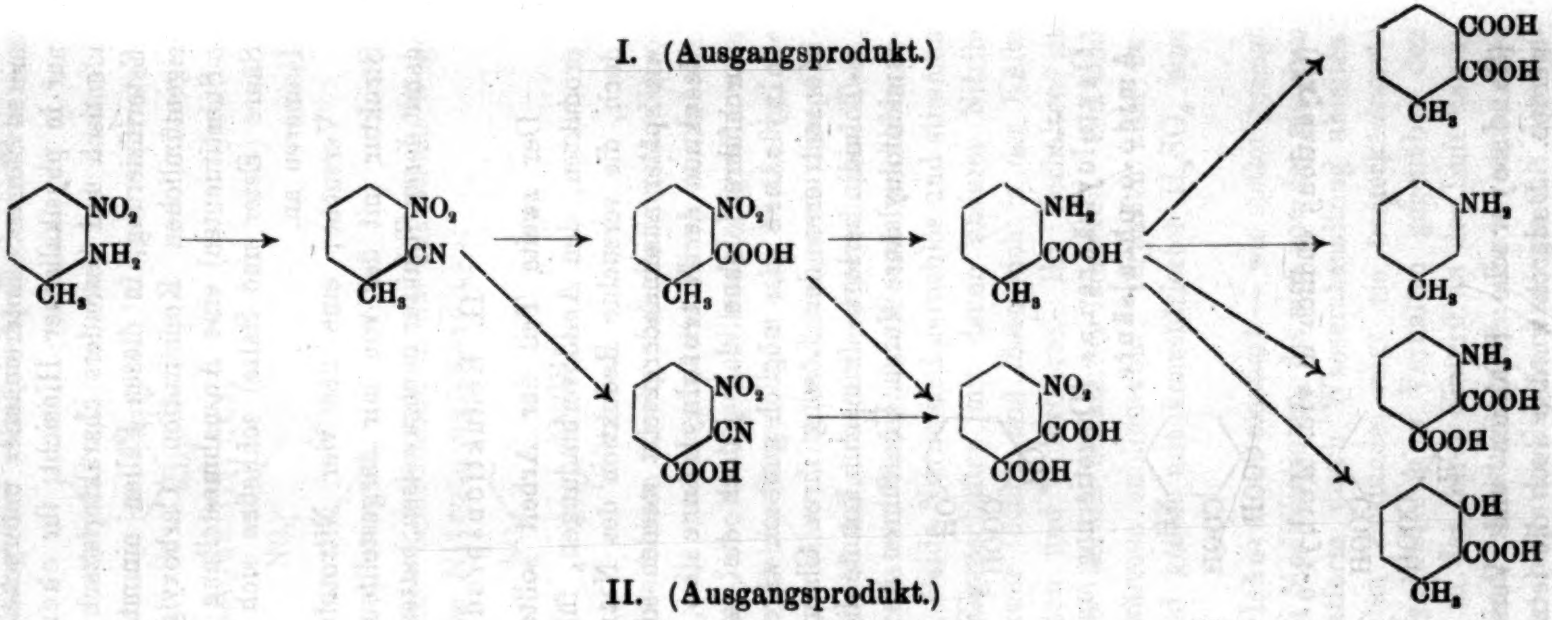


(Oxydation), endlich in vic. Methyl-o-phtalsäure,

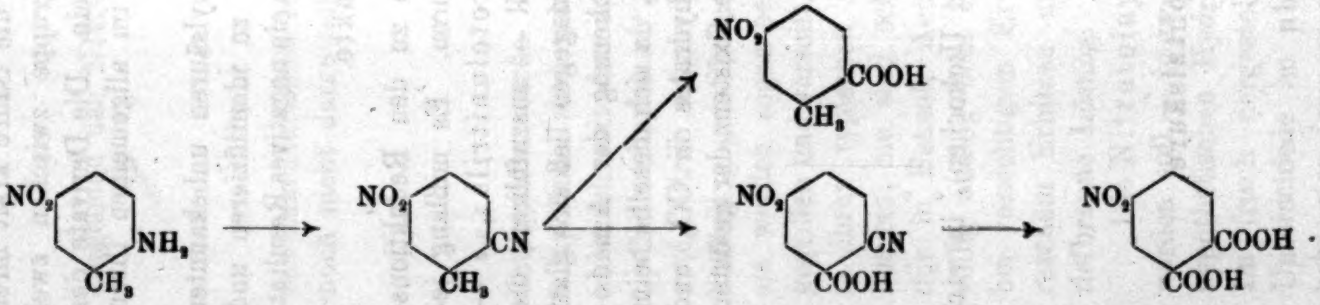


(Sandmeyersche Reaktion und Verseifung), nachgewiesen werden. Dadurch wurden auch die letztgenannten Säuren auf

I. (Ausgangsprodukt.)



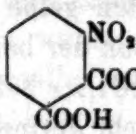
II. (Ausgangsprodukt.)



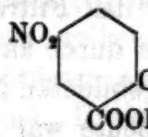
neuem Wege dargestellt und gleichzeitig die Konstitution der 1,2,3-Derivate erhärtet.

III. Oxydationsprodukte.

Anschließend an die Nitrokörper wurde durch Oxydation der Methylgruppe — zweckmäßig mit $KMnO_4$ — aus beiden Nitrilen bzw. Säuren die Nitrophtalsäuren 1,2,3 und 1,2,5,



und



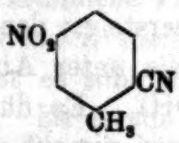
abgeschieden, eine ebenfalls neue Darstellungsweise dieser zwei Säuren und ein neuerlicher Konstitutionsnachweis. Die erstere wurde mit der u. a. von Miller untersuchten „α-Nitrophtalsäure“[1]) identifiziert, die letztere deckte sich nach Herstellung und Verhalten mit der durch Nitrieren der Phtalsäure darstellbaren „β-Nitrophtalsäure“.[2])

Die vorstehende Tabelle (S. 140) möge eine klare Übersicht der durchgeführten Operationen und der dargestellten bekannten und neuen Körper geben.

Bezüglich der angewendeten Nomenklatur sei bemerkt, daß durchaus die Methyl- oder die sie vertretende Carboxylgruppe den Platz 1 einnimmt; die Stelle 2 bezeichnet die Amido- oder die sie ersetzenden Cyan- oder Carboxylgruppen; die letzte Ziffer endlich (3 oder 5) gibt die Stellung der Nitro- oder der an ihren Platz getretenen Amido-, Cyan-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen an.

Experimenteller Teil.

Herstellung des Nitrotolunitrils 1,2,5,



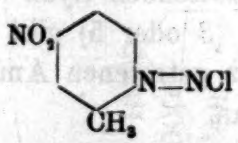
Ich ging hierbei, wie erwähnt, vom Nitrotoluidin 1,2,5 aus, das dem hiesigen Laboratorium von der Akt.-Ges. für Anilin-

---

[1]) Ann. Chem. 208, 237. [2]) Ann. Chem. 208, 229.

fabrikation (Berlin) in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurde und den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 128° besaß.

Es wurden zunächst 10 g Nitrotoluidin 1,2,5 in normaler Weise diazotiert und in der Siedehitze mit einer Kaliumkupfercyanürlösung in Reaktion gebracht; der gebildete schaumige Niederschlag wurde mehrmals mit kochend heißem Wasser extrahiert, worauf das Filtrat beim Erkalten gelbe Nadeln des Nitrils lieferte, die durch kalten Alkohol von der beigemengten, durch Verseifung gebildeten Nitrotoluylsäure 1,2,5 befreit werden mußten. Die Ausbeute war aber hierbei sehr gering und mußte deshalb folgendes modifiziertes Verfahren eingeschlagen werden: Es wurde der durch Suspension von 10 g Base in 140 ccm Wasser erhaltene, mit 12 ccm Salzsäure angesäuerte gelbgrüne Brei zum Sieden erhitzt und rasch abgekühlt, wodurch eine feinere Verteilung des Chlorhydrats erreicht wird. Hierauf wurde durch langsames Eintragen von 5 g Natriumnitrit in 32 g Wasser unter Eiskühlung und stetigem Schütteln diazotiert und die Lösung eine Stunde lang unter Turbinieren sich selbst überlassen; mäßiges Erwärmen auf 10° befördert die Diazotierung. Durch vorsichtiges Eingießen in eine aus 24 g Kupfersulfat und 26 g Cyankalium in 150 ccm Wasser bereitete, 70° warme Lösung von $K_2Cu_2(CN)_4$ wurde das Nitrodiazotoluolchlorid,



in das Nitril übergeführt. Der unter Stickstoffentwicklung erhaltene gelbrote Niederschlag wurde noch einige Zeit lang bei 60° kräftig geschüttelt, wobei er sich bald zusammenballt. Es ist darauf zu achten, daß während der ganzen Umsetzung die Temperatur 70° nicht übersteigt; denn bei 90°—100° zersetzt sich das Nitril größtenteils unter Abscheidung eines braunen Niederschlages von $Cu(OH)_2$. Es dürfte bei der hohen Temperatur das Nitril zur Säure verseift werden[1]) und diese in ihr Kupfersalz übergehen, das sich hydrolytisch in der Hitze in

[1]) Substituierte Nitrile sind im allgemeinen immer leichter verseifbar als Benzonitril.

$Cu(OH)_2$ und freie Säure spaltet. Diese Annahme erklärt auch die geringe Ausbeute nach der gewöhnlichen Arbeitsweise.

In Berücksichtigung dieser Umstände wurde bei dem modifizierten Verfahren die Temperatur von 70° nicht überschritten. Infolgedessen wurde eine beträchtliche Menge des rohen Nitrils erhalten und dieses durch Waschen gereinigt. Das rote Filtrat wurde in der Kälte stehen gelassen, wobei sich nach 3—4 Stunden in ihm ein kleiner Teil des reinen Nitrils abscheidet. Die Hauptmenge wurde jedoch aus dem gelben Rohprodukt dargestellt: Dasselbe wurde durch Abpressen auf einem Tonteller, 24stündiges Liegen an der Luft und Evakuieren getrocknet. Ich versuchte nun aus dem gelben Pulver, das das Nitril gemengt mit Kupferverbindungen[1]) (Cu_2Cy_2 usw.) darstellt, nach den Angaben Niementowskis[2]) das reine Nitril zu isolieren, doch scheiterte dieser Versuch an der Schwerlöslichkeit des Nitrils in Alkohol. Ebenso resultatlos verlief der Versuch, das Nitril mit Äther auszuschütteln oder in der Hitze zu extrahieren. Endlich bemühte ich mich, das Nitril durch Sublimation abzuscheiden und dieser Versuch[3]) führte endlich zu einem günstigen Ergebnis. Das beigemengte Kupfersalz bleibt als dunkler Rückstand zurück, während sich das Nitril an den kalten Wandungen der Sublimationsvorrichtung teils in gelben Blättchen, teils in kleinen Nadeln kondensiert. Das nach Erkalten und Zerlegen der Apparatur von den Trichterwänden abgelöste Nitril erwies sich als vollkommen rein, kann aber noch aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden.

Eigenschaften des Nitrotolunitrils 1,2,5.

Es bildet lange, silberglänzende, gelbe, feder- oder baumwollartig verfilzte Nadeln und schmilzt bei 113°—115° zu einer gelbroten durchsichtigen Flüssigkeit; Erstarrungspunkt ca. 111°—112°. Auf dem Platinblech rasch erhitzt, versprüht es und verbrennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Bei langsamem Erhitzen ist es sublimierbar. Mit Wasserdampf nur schwer destillierbar. Es ist unlöslich in kaltem Wasser,

[1]) Der Kupfergehalt des Produktes ist schon an der Flammenfärbung leicht zu erkennen.

[2]) Dies. Journ. [2] 40, 4.

[3]) Sandmeyer, Ber. 18, 1494.

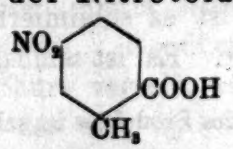
schwer löslich in heißem, leichter löslich in großen Mengen siedenden Wassers; etwas löslich in kaltem Alkohol, besser in heißem; leichter löslich in Äther, besonders in warmem; unlöslich in kaltem Petroläther, wenig löslich in heißem; schwer löslich in kaltem Eisessig, leichter in der Hitze; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton; in kaltem CS_2 mäßig, in heißem leicht löslich. Von konzentrierter H_2SO_4 wird es mit brauner Farbe gelöst.

I. 0,1927 g gaben 0,4172 g CO_2 und 0,0661 g H_2O.
0,1875 g gaben 28,8 ccm N bei 18° und 748 mm.
II. 0,2248 g gaben 0,4876 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.
0,1743 g gaben 26,7 ccm N bei 17° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	59,23	59,04	59,16 %
H	3,73	3,84	3,79 „
N	17,29	17,4	17,45 „ .

Bei der Darstellung des Nitrils liegt die größte Schwierigkeit in der möglichst vollständigen Diazotierung der Base; diese kann zwar durch längeres Stehen in der Kälte befördert werden, bleibt jedoch immer unvollständig; der Grund hierfür liegt zum Teil in der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats, zum Teil darin, daß sich die Base wegen ihrer schwach basischen Eigenschaften nur schwierig mit Säuren verbindet; daß aber die unveränderte Base, die ja auch in kochendem Wasser sich sehr schwer auflöst, in der Kälte trotz feinster Verteilung durch die salpetrige Säure schwer angegriffen wird, ist leicht erklärlich. Allerdings ist die Base in Alkohol leicht löslich und man könnte die Diazotierung in saurer alkoholischer Lösung für vorteilhafter halten; dieser Weg konnte aber deshalb nicht beschritten werden, weil der entstehende Diazokörper durch Alkohol nahezu vollständig aus der Lösung gefällt wird. Der gefällte Diazokörper hätte aber dann mit Kupfercyanür nur träge und unter großen Materialverlusten reagiert.

Herstellung der Nitrotoluylsäure 1, 2, 5,



Die Verbrennung des Nitrils erwies nur die Summenformel desselben: $C_8H_6N_2O_2$. Zur Erkennung seiner Kon-

stitution war es somit wichtig, das Nitril zur Säure zu verseifen. Die Verseifung wurde durch halb- bis einstündiges Kochen des rohen Nitrils mit starker Natronlauge am Rückflußkühler vorgenommen. Nach Verschwinden des NH_3-Geruches ist die Operation beendet. In der Regel ist dieser Punkt nach einer halben Stunde erreicht; nach einer Stunde ist man völlig sicher, das ganze Nitril verseift zu haben. Man läßt dann erkalten, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert vom zurückbleibenden $Cu(OH)_2$ ab und neutralisiert unter guter Kühlung das Filtrat durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salzsäure. Sobald die Flüssigkeit sauer wird, fallen aus der Lösung lange, glänzende Nadeln der γ-Nitrotoluylsäure aus, die nach Filtration und Waschen aus heißem Wasser umkrystallisiert und über H_2SO_4 getrocknet wurden. Ausbeute ca. 80% der Theorie. — Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde bei 151° gefunden (Literaturangabe 152°); auch im übrigen zeigt die Säure die in der Literatur[1]) angegebenen Eigenschaften; sie ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem H_2O und besitzt ein leicht lösliches Baryumsalz. Somit erscheint die Identität der von mir erhaltenen Säure und der „γ-Nitrotoluylsäure 1,2,5“ der Literatur bewiesen und daher auch die Annahme der Konstitution des Nitrils gerechtfertigt. Die „γ-Nitrotoluylsäure“ wurde bis jetzt nur durch 48stündiges Kochen des 4-Nitro-1,2-Xylols mit verdünnter HNO_3 dargestellt, wobei aber gleichzeitig die isomere „α“-Säure entsteht, von der durch mechanisches Auslesen der Baryumsalze getrennt wurde; beim Nitrieren der o-Toluylsäure bildet sich die γ-Säure nicht, sondern nach Jacobsen nur die α- und β-Säuren (1,2,4 und 1,2,6). — Es ist daher durch die beschriebene Methode eine neue Darstellungsweise der „γ-Säure“ gegeben, die vor der oben erwähnten den Vorteil hat, daß sie die gewünschte Säure frei von Isomeren liefert, so daß keine Trennungsoperationen erforderlich sind.

I. 0,1854 g gaben 0,3592 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.
0,3245 g gaben 22,15 ccm N bei 17° und 751 mm.

II. 0,2170 g gaben 0,4210 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.
0,3617 g gaben 24,95 ccm N bei 17° und 752 mm.

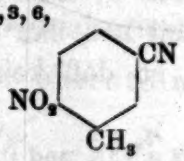
[1]) Ber. 17, 162.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	53,02	52,84	52,91 %
H	3,90	3,85	3,98 „
N	7,74	7,8	7,9 „.

Reduktion des Nitrotolunitrils 1,2,5.

Durch diese Reduktion war beabsichtigt, das neue Amidotolunitril 1,2,5 herzustellen. Ich verwendete zur Reduktion das rohe mit Cu_2Cy_2 [1]) gemengte Nitril; dasselbe wurde mit granuliertem Zinn und konzentriertem HCl gemischt, einige Zeit lang sich selbst überlassen, hierauf schwach auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Nun wurde mit kaltem Wasser verdünnt, abgekühlt und vom überschüssigen Zinn und Kupferverunreinigungen abfiltriert. Das klare Filtrat wurde in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach Erkalten abermals filtriert. Das Filtrat sollte nun auf Zusatz von Lauge das Amin ergeben; es fielen jedoch nur geringe Mengen eines weißen Niederschlages aus und auch das Ausäthern der Lösung lieferte keine besseren Ergebnisse. Beim Eindampfen der Lösung zur Trockene hinterblieb größtenteils Chorkalium. Es wurden noch eine Reihe anderer Reduktionsmethoden angewendet ($NH_3 + H_2S$, $Zn + HCl$, $SnCl_2 + HCl$, Zinkstaub + CH_3COOH), doch alle mit dem gleichen unbefriedigenden Resultat.

Die Tatsache, daß sich das Nitronitril nicht zum entsprechenden Amidokörper reduzieren ließ, kam nicht überraschend, denn solche Nitrile, in denen Nitro- und Cyangruppe zueinander in p-Stellung stehen und dazwischen eine Methylgruppe liegt, gibt es nur zwei: 1. Das von mir gewonnene Nitril 1,2,5 und 2. das von Beilstein und Kreusler [2]) studierte Nitrotoluntril 1,3,6,



Es war vorauszusehen, daß beide Körper bei der Reduktion

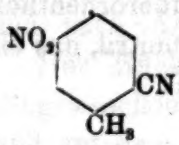
[1]) Die beigemengten Kupferverbindungen bleiben teils unlöslich zurück, teils werden sie durch H_2S mitgefällt.

[2]) Ann. Chem. 144, 175.

ähnliches Verhalten zeigen würden und diese Vermutung hat sich auch bestätigt. Beilstein und Kreusler geben nämlich vom 1,3,6-Nitril an, daß durch Reduktion, die sie mittels Schwefelwasserstoff und NH_3 vornahmen, die entsprechende Aminbase nicht zu erhalten war, sondern nur ein um 1 Mol. H_2O reicherer Körper, isomer mit dem zugehörigen Säureamid und mit dem Hydrat des Amidokörpers. Das Amidotolunitril 1,3,6 selbst war auch ihrerseits nicht zu erzielen und ist auch, soviel mir bekannt, bis heute nicht dargestellt worden.

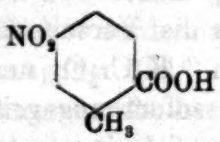
Ein analoges Verhalten zeigte nun auch das Nitrotolunitril 1,2,5 in meinem Falle: Auch bei diesem war das Amidonitril nicht isolierbar, dagegen schien die geringfügige Menge des weißen Niederschlages ebenfalls ein Körper der Summenformel $C_8H_{10}N_2O$ zu sein, also isomer mit dem von Beilstein und Kreusler erhaltenen Reduktionsprodukt.

Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf:

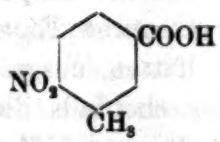


$$+ H \longrightarrow H_2O + C_8H_{10}N_2O.$$

Die beiden besprochenen Erscheinungen halte ich für ein interessantes Beispiel von „sterischer Behinderung". Offenbar hindert nämlich die Cyangruppe, wenn sie in p-Stellung zur Nitrogruppe steht, die Reduktion der letzteren. Dagegen ist die Carboxylgruppe, wenn sie an Stelle der Cyangruppe eintritt, indifferent, denn die Nitrotoluylsäuren 1,2,5,



, und 1,3,6,



,

lassen sich glatt durch Zinn und Salzsäure zur entsprechenden Amidosäure reduzieren.[1]) Merkwürdigerweise ist aber das p-Nitrobenzonitril leicht der Reduktion zugänglich, so daß zur sterischen Behinderung der Reduktion nicht nur die p-Stellung der Nitro- zur Cyangruppe nötig ist, sondern auch zwischen beiden eine Methylgruppe (oder wahrscheinlich eine beliebige Alkylgruppe) sich befinden muß; für diese Methyl- oder Alkyl-

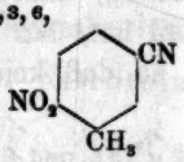
[1]) Ber. 17, 164 und Ann. Chem. 144, 177.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	53,02	52,84	52,91 %
H	3,90	3,85	3,98 „
N	7,74	7,8	7,9 „.

Reduktion des Nitrotolunitrils 1,2,5.

Durch diese Reduktion war beabsichtigt, das neue Amidotolunitril 1,2,5 herzustellen. Ich verwendete zur Reduktion das rohe mit Cu_2Cy_2 [1]) gemengte Nitril; dasselbe wurde mit granuliertem Zinn und konzentriertem HCl gemischt, einige Zeit lang sich selbst überlassen, hierauf schwach auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Nun wurde mit kaltem Wasser verdünnt, abgekühlt und vom überschüssigen Zinn und Kupferverunreinigungen abfiltriert. Das klare Filtrat wurde in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt und nach Erkalten abermals filtriert. Das Filtrat sollte nun auf Zusatz von Lauge das Amin ergeben; es fielen jedoch nur geringe Mengen eines weißen Niederschlages aus und auch das Ausäthern der Lösung lieferte keine besseren Ergebnisse. Beim Eindampfen der Lösung zur Trockene hinterblieb größtenteils Chorkalium. Es wurden noch eine Reihe anderer Reduktionsmethoden angewendet ($NH_3 + H_2S$, $Zn + HCl$, $SnCl_2 + HCl$, Zinkstaub $+ CH_3COOH$), doch alle mit dem gleichen unbefriedigenden Resultat.

Die Tatsache, daß sich das Nitronitril nicht zum entsprechenden Amidokörper reduzieren ließ, kam nicht überraschend, denn solche Nitrile, in denen Nitro- und Cyangruppe zueinander in p-Stellung stehen und dazwischen eine Methylgruppe liegt, gibt es nur zwei: 1. Das von mir gewonnene Nitril 1,2,5 und 2. das von Beilstein und Kreusler [2]) studierte Nitrotoluntril 1,3,6,



Es war vorauszusehen, daß beide Körper bei der Reduktion

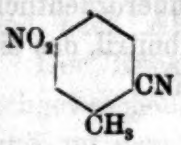
[1]) Die beigemengten Kupferverbindungen bleiben teils unlöslich zurück, teils werden sie durch H_2S mitgefällt.

[2]) Ann. Chem. 144, 175.

ähnliches Verhalten zeigen würden und diese Vermutung hat sich auch bestätigt. Beilstein und Kreusler geben nämlich vom 1,3,6-Nitril an, daß durch Reduktion, die sie mittels Schwefelwasserstoff und NH_3 vornahmen, die entsprechende Aminbase nicht zu erhalten war, sondern nur ein um 1 Mol. H_2O reicherer Körper, isomer mit dem zugehörigen Säureamid und mit dem Hydrat des Amidokörpers. Das Amidotolunitril 1,3,6 selbst war auch ihrerseits nicht zu erzielen und ist auch, soviel mir bekannt, bis heute nicht dargestellt worden.

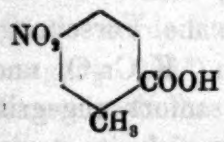
Ein analoges Verhalten zeigte nun auch das Nitrotolunitril 1,2,5 in meinem Falle: Auch bei diesem war das Amidonitril nicht isolierbar, dagegen schien die geringfügige Menge des weißen Niederschlages ebenfalls ein Körper der Summenformel $C_8H_{10}N_2O$ zu sein, also isomer mit dem von Beilstein und Kreusler erhaltenen Reduktionsprodukt.

Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf:

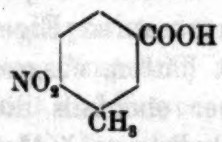


$$+ H \longrightarrow H_2O + C_8H_{10}N_2O.$$

Die beiden besprochenen Erscheinungen halte ich für ein interessantes Beispiel von „sterischer Behinderung". Offenbar hindert nämlich die Cyangruppe, wenn sie in p-Stellung zur Nitrogruppe steht, die Reduktion der letzteren. Dagegen ist die Carboxylgruppe, wenn sie an Stelle der Cyangruppe eintritt, indifferent, denn die Nitrotoluylsäuren 1,2,5,



und 1,3,6,



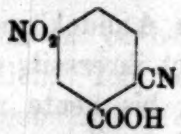
lassen sich glatt durch Zinn und Salzsäure zur entsprechenden Amidosäure reduzieren.[1]) Merkwürdigerweise ist aber das p-Nitrobenzonitril leicht der Reduktion zugänglich, so daß zur sterischen Behinderung der Reduktion nicht nur die p-Stellung der Nitro- zur Cyangruppe nötig ist, sondern auch zwischen beiden eine Methylgruppe (oder wahrscheinlich eine beliebige Alkylgruppe) sich befinden muß; für diese Methyl- oder Alkyl-

[1]) Ber. 17, 164 und Ann. Chem. 144, 177.

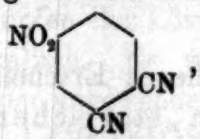
gruppe ist es aber dann gleichgültig, welchen der zwei möglichen Plätze sie zwischen Nitro- und Cyangruppe einnimmt.

Oxydation des Nitrotolunitrils 1,2,5.

Es war beabsichtigt, durch Oxydation des Nitrils zuerst zu einem neuen Körper der Formel



überzugehen und durch Verseifung desselben die bereits bekannte 5,(4)-Nitro-o-Phtalsäure („β-Nitrophtalsäure") nach einer neuen Methode zu gewinnen. Es muß jedoch bemerkt werden, daß es zwar gelang, die Operation im allgemeinen durchzuführen und die gewünschte Nitrophtalsäure zu isolieren, daß jedoch die Abscheidung des neuen Zwischenproduktes, eines „Halbnitriles" der „β-Nitrophtalsäure" oder einer m-Nitro-o-Cyanbenzoesäure, an ihrer außerordentlich leichten Verseifbarkeit gescheitert ist; dieses Halbnitril, das eine Mittelstellung zwischen dem eigentlichen Nitril,



und der β-Nitrophtalsäure einnimmt, ist ein sehr labiler Körper, der stets großes Bestreben zeigt, in die Säure überzugehen.

Zur Oxydation kamen für mich nur wenige Mittel in Betracht: Verdünnte Salpetersäure (1:3) mußte von vornherein wegen ihrer sauren Eigenschaften, die die Verseifung zu sehr begünstigt hätten, ausgeschaltet werden. $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 hätten aber ebenfalls die Cyangruppe sofort angegriffen. Es blieb deshalb nur $KMnO_4$ übrig, das ich in verschiedenen Lösungen anzuwenden versuchte, speziell in neutraler; da sich aber hierbei freies Alkali entwickelt, so mußten naturgemäß die Bemühungen zur Isolierung des Zwischenproduktes erfolglos bleiben. Um das freie Alkali zu binden und die Lösung dauernd neutral zu gestalten, wurde schon früher (zur Oxydation von Acet-o-Toluid zwecks Herstellung der Acetylanthranilsäure[1]) die $KMnO_4$-Oxydation mit reinem Wasser

[1]) D.R.P. Nr. 94629.

unter Zusatz von $MgSO_4$ angewendet, welches Verfahren sich jedoch in meinem Falle nicht bewährte.[1]) Auch der Zusatz gewisser indifferenter Salze (KCl, K_2SO_4), die das Ausgangsprodukt schwerer löslich machen sollen, damit es in erster Linie oxydiert und erst in zweiter verseift wird, ließ ein günstigeres Ergebnis nicht erzielen. Da endlich eine Anwendung von $KMnO_4$ in alkalischer oder saurer Lösung aussichtslos war, verzichtete ich überhaupt auf die Darstellung des Halbnitrils und begnügte mich mit dem oxydativen Übergang zur m-Nitro-o-Phtalsäure, was eine neue Herstellungsweise dieser Säure bedeutet.

Zu diesem Zweck ging ich von ca. 3 g Nitrotolunitril aus, das mit einer Lösung von 2 g NaOH in 150 ccm Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und hierauf mit einer Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 200 ccm Wasser bis zu einem geringen Überschuß an $KMnO_4$ oxydiert wurde. Der Überschuß an $KMnO_4$ wurde durch Alkoholzusatz bis zum Farbloswerden der Lösung entfernt und nach Absitzen vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Der Rückstand von MnO_2 wurde mit heißem Wasser nachgewaschen, die Waschwässer mit dem Hauptfiltrat vereinigt und auf dem Wasserbad stark eingeengt. Nach erfolgtem Erkalten wurde die konzentrierte Lösung mit konzentriertem HCl angesäuert und die freie, gelöste Säure mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben schwach gelbe, warzenförmig vereinigte, mikroskopisch kleine Nadeln der Nitrophtalsäure, die an der Luft bald verwittern und farblos werden.

Die Säure wurde durch ihren Schmelzpunkt, der bei 162° (Literaturangabe 161°) im wasserfreien Zustand[2]) gefunden wurde, ferner durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, ihre Unlöslichkeit in Choroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, sowie durch ihre schwer löslichen Baryum- und Silbersalze, endlich durch ihr wasserlösliches, aber alkoholunlösliches Kaliumsalz identifiziert. Überdies wurde die Säure der Reduktion mit Sn + HCl unterworfen

[1]) Wahrscheinlich wird das Halbnitril auch schon von kochendem Wasser angegriffen.

[2]) Sie krystallisiert mit 1 Mol. Wasser.

und hierbei — übereinstimmend mit älteren Angaben — unter CO_2-Abspaltung m-Amidobenzoesäure vom Schmp. 173° isoliert.

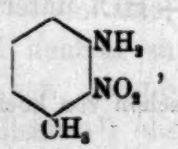
Analyse der Nitrophtalsäure.

I. 0,2098 g gaben 0,3479 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
0,3049 g gaben 18,15 ccm N bei 16° und 746 mm.
II. 0,1974 g gaben 0,3285 g CO_2 und 0,0406 g H_2O.
0,2863 g gaben 16,95 ccm N bei 17° und 746 mm.

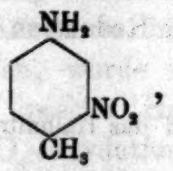
	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	45,49	45,22	45,38 %
H	2,39	2,24	2,30 „
N	6,64	6,8	6,7 „.

Durch das beschriebene Verfahren ist nicht nur abermals ein Beweis der Konstitution des Nitrotolunitrils 1,2,5 gegeben, sondern auch ein neuer, zweckmäßiger Gang zur Darstellung der m-Nitro-o-Phtalsäure gefunden; die letztere wurde bis jetzt durch Nitrierung der Phtalsäure, aus p-Nitrophtalid durch $KMnO_4$, aus Nitro-β-Hydrindon dargestellt, wobei oft von der isomeren, beigemengten v-Nitro-o-Phtalsäure getrennt werden mußte. Der neue Weg liefert dagegen die Säure rein und frei von jeder Insomeren.

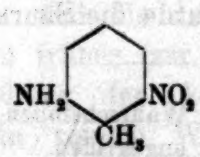
Vergleicht man die Schmelzpunkte der 10 möglichen Nitrotoluidine einerseits und die der nun bekannten 8 von ihnen abgeleiteten Nitrile andererseits, so ergibt sich hierbei hinsichtlich der Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der chemischen Konstitution eine interessante Gesetzmäßigkeit. — Es zeigt sich nämlich, daß die drei niedersten Schmelzpunkte sowohl in der Reihe der Basen, als auch in der der bekannten Nitrile von solchen Körpern eingenommen werden, in denen die Nitro- zur Methylgruppe in o-Stellung steht. Es sind dies in der Reihe der Basen die Körper:



Schmelzpunkt 53°

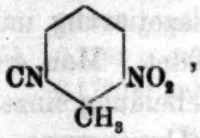


Schmelzpunkt 77°

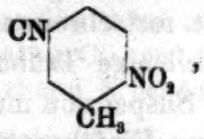


Schmelzpunkt 91°

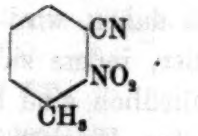
und in der Reihe der Nitrile die Körper:



Schmelzpunkt 69°



Schmelzpunkt 80°

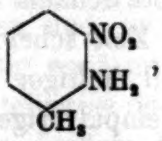


Schmelzpunkt 84°

Ob zwar in dieser Regel Ausnahmen existieren, so daß sie nur den Charakter eines aus Analogien abgeleiteten Wahrscheinlichkeitsschlusses haben kann, soll dennoch späterhin ihre Anwendbarkeit in der Reihe der Nitrile an einem konkreten Beispiel bewiesen werden.

Herstellung des Nitrotolunitrils 1, 2, 3.

Analog wie bei dem geschilderten isomeren Körper wurde als Ausgangsprodukt das Nitrotoluidin 1, 2, 3

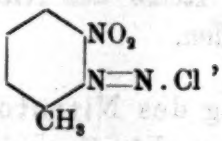


vom Schmp. 97° benützt, das dem hiesigen Laboratorium gleichfalls in entgegenkommender Weise von der Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation beigestellt wurde.

Die Diazotierung der Base bereitete wiederum einige Schwierigkeiten. Ich habe mir hier die ziemlich große Löslichkeit der Base in Eisessig zunutze gemacht; allerdings durfte dabei nicht Natriumnitritlösung verwendet werden, sondern es muß zur Diazotierung festes feingepulvertes $NaNO_2$ benutzt werden; da aber aus diesem durch Eisessig allein nur sehr träge HNO_2 entwickelt wird, habe ich der Lösung der Base noch einige Kubikzentimeter HCl zugefügt.

10 g fein vermahlenes Nitrotoluidin wurden in einem Überschuß von Eisessig in Lösung gebracht; da meist ein geringer Rest unlöslich bleibt, empfiehlt sich gelindes Erwärmen und nachfolgendes rasches Abkühlen in kaltem Wasser. Die nun klare, rote Lösung wurde durch Zusatz von 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,2) salzsauer gemacht und auf 0° abgekühlt. Andererseits wurden 5 g $NaNO_2$ in der Reibschale feinst zerrieben und messerspitzenweise in die kalte Lösung eingetragen; dabei ist auf ständiges Rühren und Schütteln zu sehen. Der

entstehende Diazokörper ist schwer löslich, die Lösung trübt sich daher, wird aber mit fortschreitender Diazotierung immer heller, indem sich eine milchige Trübung bildet. Man erhält schließlich eine hellgelbe Suspension mit Abscheidung einzelner weißer Flocken. Die zur Einführung der Cyangruppe notwendige Kaliumkupfercyanürlösung wurde in der früher beschriebenen Weise erhalten. Die nach Auflösung des $Cu_2(CN)_2$ klare, dunkelrote Lösung wurde am Wasserbad auf 80° erhitzt und die eiskalte Suspension des Nitrodiazotoluolchlorids 1,2,3,



in kleinen Portionen unter stetem Schwenken zugefügt. — Der anfangs gebildete braunrote Schaum fällt rasch in sich zusammen und schon nach kurzer Zeit scheidet sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung und heftiger Reaktion das rohe Nitril ab, teils in Form eines feinpulverigen glitzernden Niederschlags am Boden, teils in zusammengeballten an der Oberfläche schwimmenden Klumpen. Das Eintragen des Diazokörpers soll mindestens eine halbe Stunde lang in Anspruch nehmen und die Temperatur dabei keinesfalls 80° übersteigen. Die erhaltene trübe, undurchsichtige Flüssigkeit wurde eine halbe Stunde lang gelinde am Wasserbad erwärmt, dann langsam abgekühlt und zwölf Stunden lang in der Kälte sich selbst überlassen. Hernach resultiert eine klare gelbgrüne Lösung, in der sich das Nitril als feinkörniger Schlamm zu Boden gesetzt hat; dasselbe wurde abfiltriert, gewaschen, trocken gesaugt und über H_2SO_4 getrocknet. Das Rohprodukt bildet sodann ein feines gelbgrünes Pulver; dieses setzt sich zum Teil aus reinem Nitril, zum Teil aus Cu_2Cy_2 usw. zusammen. Zur Reinigung wurde — analog wie beim isomeren Körper —, nachdem Versuche der Umkrystallisation aus heißem Wasser, Extraktion mit Alkohol und Äther infolge der innigen Verbindung des Nitrils mit Cu_2Cy_2 wegen zu großer Substanzverluste gescheitert waren, das früher angegebene Sublimationsverfahren benutzt. Gesamtausbeute an Nitril: ca. 60% der theoretischen.

I. 0,2443 g gaben 0,5286 g CO_2 und 0,08405 g H_2O.
0,1583 g gaben 24,55 ccm N bei 18° und 747 mm.
II. 0,1762 g gaben 0,3818 g CO_2 und 0,0616 g H_2O.
0,1720 g gaben 26,45 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	59,23	59,01	59,10 %
H	3,73	3,85	3,91 „
N	17,29	17,5	17,4 „.

Eigenschaften.

Das Nitril kann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden und ist in seinem Verhalten dem isomeren 1:2:5-Körper sehr ähnlich. — Es bildet seidenglänzende, gelbe, verzweigte Nädelchen und schmilzt bei 89°—91° zu einer klaren gelben Flüssigkeit; der Erstarrungspunkt liegt bei 86°—87°. Schnell erhitzt, verpufft es und verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme; vorsichtig erwärmt ist es sublimierbar. — Mit Wasserdämpfen ist es teilweise flüchtig. Es ist sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem; ziemlich leicht löslich in Äther; äußerst leicht löslich in Aceton, schon in der Kälte; unlöslich in kaltem Petroläther, auch in heißem nicht viel leichter; löslich in Eisessig, sehr leicht in der Wärme; wenig löslich in kaltem CS_2, ziemlich leicht in heißem; endlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. Von konzentrierter H_2SO_4 wird es mit brauner Farbe gelöst, die Farbe verdunkelt sich beim Erhitzen.

Ich habe früher den Wahrscheinlichkeitsschluß abgeleitet, daß diejenigen Nitrile, in denen Methyl- und Nitrogruppe in o-Stellung stehen, die niedersten Schmelzpunkte in ihrer Reihe aufweisen; damals war mir wohl der Schmelzpunkt des 1,2,5-Nitrils, nicht aber der des 1,2,3-Nitrils bekannt. Es ließ sich daher voraussehen, daß der Schmelzpunkt des letzteren, in dem Methyl- und Nitrogruppe zueinander in m-Stellung stehen, nicht zu den niedersten zählen würde, d. h. daß er höher liegen würde, als der höchste der Körper mit Methyl- und Nitrogruppe in o-Stellung, d. i. 84°. — Diese Voraussage hat sich bewahrheitet, denn der fragliche Schmelzpunkt war

90°; in voller Übereinstimmung mit dem Gesagten hat auch das 1,2,5-Nitril, in dem ebenfalls Methyl- und Nitrogruppe in m-Stellung zueinander stehen, einen höheren Schmelzpunkt als 84°, nämlich 114°. In diesen beiden Fällen hat sich also die angeführte Regel bestätigt. Somit läßt sich auch mit einiger Wahrscheinlichkeit die Voraussage wagen, daß der Schmelzpunkt des noch unbekannten 1,3,5-Nitrotolunitrils (sym.) gleichfalls höher sein wird als 84°. In Berücksichtigung der vorhandenen Ausnahmen jedoch kann die abgeleitete Regel nicht als Gesetz, sondern nur als Wahrscheinlichkeitsschluß, der auf Analogien fußt, angesehen werden.

Ferner habe ich gefunden, daß diejenigen Nitrotolunitrile, in denen Cyan- und Nitrogruppe in o-Stellung zueinander stehen, die mittleren Schmelzpunkte in der Reihe der Isomeren einnehmen, während diejenigen Nitrile, in denen NO_2- und CN-Gruppe zueinander wie 1:3 und 1:4 stehen, sowohl die höchsten als auch die tiefsten Schmelzpunkte besitzen. In der Reihe der Basen, der Nitrotoluidine, existiert, soviel mir bekannt, keine ähnliche Regelmäßigkeit, jedoch haben diejenigen Basen, in denen Nitro- und Amidogruppe in p-Stellung stehen, die höchsten Schmelzpunkte in ihrer Reihe, was ein teilweises Analogon zum oben Angeführten bedeutet.

Vergleicht man schließlich die Differenz der Schmelzpunkte zwischen den Nitrotoluidinen und den entsprechenden Nitrilen, so ergibt sich, daß diejenigen Nitrile und Basen, in denen Methyl- und Nitrogruppe zueinander in o-Stellung stehen, die größten Differenzen in ihren Schmelzpunkten aufweisen. Ordnet man ferner Nitrile und Basen so nebeneinander, daß dasjenige Paar, in dem das Nitril die Base im Schmelzpunkt am weitesten übertrifft, das erste Glied, dasjenige Paar, in dem der Schmelzpunkt der Base den des Nitrils am weitesten übertrifft, das letzte Glied, alle übrigen Paare aber arithmetrisch geordnete Zwischenglieder der Reihe bilden, so findet man, daß diejenigen Körper, Basen sowohl als Nitrile, in denen Nitro- und Methylgruppe in o-Stellung stehen, die Anfangsglieder (zwei ersten) und Endglieder (zwei letzten) in dieser Reihe bilden.

Zusammenfassend kann aus obigen Tatsachen der Schluß gezogen werden, daß in bezug auf die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Konstitution die Stellung der Methyl- und

Nitrogruppe zueinander eine wichtige Rolle spielt; insbesondere im Verhältnis 1:2 (ortho) beeinflußt sie die Schmelzpunktsregelmäßigkeiten in charakteristischer Weise.

Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Nitrotolunitrile.

Indem ich mich bemühte, bei den neu hergestellten Körpern durch Vergleiche mit den bereits bekannten den Zusammenhang zwischen ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer Konstitution zu untersuchen, gelang es mir, einigen Einfluß des chemischen Baues auf ihre Farbe zu erkennen. Vergleicht man nämlich die Farben aller bis jetzt bekannten Nitrotolunitrile, so ergibt sich folgende Tabell:

Gelb gefärbt sind 1,2,3; 1,2,5; 1,4,2; 1,4,3;
dagegen farblos (weiß) 1,2,4; 1,2,6; 1,3,2; 1,3,4; 1,3,6.

Daraus resultieren folgende Feststellungen:

I. Hinsichtlich der gegenseitigen Stellung der Methyl- und Cyangruppe: a) alle Körper mit m-Stellung dieser beiden Gruppen untereinander sind weiß; b) alle Körper mit p-Stellung der zwei Gruppen sind gelb; c) alle Körper mit o-Stellung können sowohl weiß als auch gelb sein.

II. Hinsichtlich der Stellung der Methyl- zur Nitrogruppe: a) Die Körper mit m-Stellung dieser beiden Gruppen sind gelb; b) die mit p-Stellung sind weiß; c) die mit o-Stellung sind meist — mit Ausnahmen — weiß.

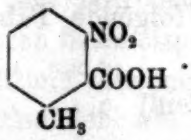
III. Hinsichtlich der Stellung der Cyan- und Nitrogruppe läßt sich keine Regelmäßigkeit konstatieren; ist diese Stellung 1:3 (meta), so sind aber die Körper meist farblos.

In allen Fällen üben in der Regel die m- und-p-Stellung entscheidenden Einfluß auf die Farbe aus, weniger dagegen die o-Stellung; diese Regelmäßigkeiten gelten nur für die Reihe der isomeren Nitrotolunitrile. Aus ihnen die Farbe des noch unbekannten sym. 1,3,5-Nitrils vorauszusagen, ist schwierig, weil sich gerade in diesem Körper — dem einzigen — die Regeln widersprechen; aller Wahrscheinlichkeit nach aber dürfte er schwachgelb sein.

Berücksichtigt man nun, daß die Nitrogruppe als chromophore den größten Einfluß auf die Farbe ausübt, so läßt sich

für die Farbe der Nitrile noch folgende Regel geben: „Steht die Nitrogruppe in m-Stellung zur Methylgruppe, so ist der Körper gelb; steht sie in p-Stellung, so ist er farblos; und steht sie in o-Stellung, so ist er gewöhnlich — nicht immer — farblos.“ In Ermangelung der Existenz einer auxochromen Amido- oder Hydroxylgruppe vermag die Nitrogruppe allein nur eine schwache, gelbe Färbung hervorzubringen und auch nur dann, wenn sie in m-Stellung zur Methylgruppe steht: eine kräftige, intensive Färbung (wie bei den Nitrotoluidinen) ermöglicht die Nitrogruppe in Abwesenheit der Amidogruppe in keinem Falle.

Herstellung der Nitrotoluylsäure 1,2,3,



Diese Säure ist die einzige der zehn möglichen Isomeren, die noch nicht dargestellt wurde. Ich erhielt sie durch Verseifung des beschriebenen Nitrotolunitrils 1,2,3. Die Verseifung wurde in zwei verschiedenen Arten durchgeführt: in saurer und in alkalischer Lösung.

Verseifung in saurer Lösung: ca. 3 g rohes Nitril wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben auf einem Sandbad mit der fünf- bis sechsfachen Menge einer aus gleichen Teilen Hydrat und Wasser bestehenden Schwefelsäure gekocht und dieses Kochen so lange fortgesetzt, bis sich nach vollständiger Lösung des Nitrils (beigemengte Kupferverbindungen gehen gleichfalls in Lösung) kleine Krystalle der Säure abzuscheiden beginnen, was gewöhnlich nach 1—2 Stunden erreicht ist. Man läßt dann erkalten, wobei die Krystallisation zunimmt, filtriert die Säure ab und wäscht sie mit Alkohol und wenig Äther, bis sie vollkommen farblos geworden ist; hernach wird sie im Vakuum getrocknet. — Ausbeute 80% der Theorie.

Verseifung in alkalischer Lösung ist der sauren Verseifung vorzuziehen. — Das rohe Nitril wurde 1—2 Stunden lang am Rückflußkühler mit konzentrierter, wäßriger Kalilauge gekocht; die Säure erscheint dann in Form ihres Kalisalzes in Lösung, während CuO zurückbleibt. Sobald der

Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, läßt man erkalten, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert von CuO ab. Das klare Filtrat wird zunächst unter Kühlung durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salzsäure genau neutralisiert, und dann durch HCl im möglichst geringen Überschuß die Säure in Freiheit gesetzt. Sie fällt nach einiger Zeit in Form von feinen, glitzernden, farblosen Nadeln zu Boden[1]), wird trocken gesaugt, mit Alkohol und wenig Äther gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Das Filtrat scheidet bei längerem Stehen in der Kälte noch beträchtliche Mengen der Säure ab, die mit der Hauptmenge vereinigt wurden. Ausbeute 80% der theoretischen.

Wird die Lösung, die das Kaliumsalz der Säure enthält, statt, wie oben angegeben, möglichst schwach gesäuert, mit konzentrierter Salzsäure kräftig übersättigt, so kann es vorkommen, daß neben der Säure auch Chlorkalium ausfällt. Wenn das Volumen der gesamten zugesetzten Salzsäure, einschließlich der zum Neutralisieren nötigen, das ursprüngliche Volumen der Flüssigkeit übersteigt, so mengen sich den Krystallen der Säure auch solche des KCl bei; ein solches Krystallgemisch läßt unter dem Mikroskop die Nadeln der Säure von den Würfeln des Chlorkaliums unterscheiden. Aus diesem Gemisch kann man die Säure mittels siedenden Alkohols oder heißen Äthers extrahieren. Das Ausäthern der sauren Lösung verläuft ohne Erfolg und ergibt nur braune, unangenehm riechende, beim Erkalten erstarrende harzige Produkte. Völlig frei von KCl erhält man die Säure, wenn man ihre Ausfällung statt mit konzentrierter mit verdünnter Salzsäure vornimmt; die Abscheidung der Säure dauert aber in diesem Falle 48 Stunden.

Zum Nachweis der Konstitution der Säure wurde sie einerseits mit Kalk der trockenen Destillation unterworfen, andererseits mit konzentrierter HCl im Druckrohr auf 200° erhitzt; in beiden Fällen zerlegte sich die Säure unter Abspaltung von CO_2, während m-Nitrotoluol (Schmp. 16°, Siedepunkt 230°) zurückblieb; dasselbe wurde durch Reduktion in

[1]) Die Fällung ist unvollständig wegen der teilweisen Löslichkeit der Säure in H_2O. Das vorhandene KCl scheint aber zum Teil aussalzend zu wirken.

m-Toluidin (Siedepunkt 203°) umgewandelt und dieses durch Herstellung des Acetylderivates (Schmp. 65°) identifiziert.

Eigenschaften der Säure: Sie krystallisiert aus siedendem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei sehr vorsichtigem Erwärmen bei hoher Temperatur sublimieren, ohne vorher zu schmelzen; rasch erhitzt, versprüht sie lebhaft. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar, da die Säure bei langsamem Erwärmen, ohne zu schmelzen, sich verflüchtigt, bei rascherem Erhitzen sich aber noch vor dem Schmelzen in ihr Anhydrid spaltet; immerhin dürfte der Schmelzpunkt zwischen 200°—210° liegen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie in der Kälte farblos, in der Hitze unter Bräunung gelöst, wahrscheinlich unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure, denn auf Zusatz von Wasser erfolgt keine Trübung.

Die Säure löst sich verhältnismäßig ziemlich leicht in kaltem, leicht in heißem Wasser; sie ist schwer löslich in kaltem, bedeutend leichter in heißem Alkohol; viel leichter löslich in kaltem Äther, besonders leicht in der Hitze. In Schwefelkohlenstoff, auch in warmem, löst sie sich nur wenig auf; auch in kaltem Benzol und Chloroform nur mäßig löslich, dagegen leicht löslich in der Hitze; kaum löslich in kaltem Eisessig, besser in siedendem; spurenweise löslich in heißem Petroläther; schwer löslich in kaltem Aceton, mehr in warmem, und fast unlöslich in Methylalkohol. Zusammenfassend läßt sich bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse sagen, daß die Säure im frisch hergestellten Zustand in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte — ausgenommen Äther und Alkohol — nur schwer löslich ist (leichter in der Hitze), dagegen sich in kaltem Wasser in ziemlich hohem Grade auflöst.

I. 0,2521 g gaben 0,4885 g CO_2 und 0,0847 g H_2O.
0,3154 g gaben 21,65 ccm N bei 17° und 748 mm.
II. 0,2097 g gaben 0,4080 g CO_2 und 0,0723 g H_2O.
0,2877 g gaben 20,15 ccm N bei 18° und 748 mm.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
C	53,02	52,85	53,06 %
H	3,90	3,76	3,86 „
N	7,74	7,8	7,9 „.

Die Eigenschaften der frisch hergestellten Säure habe ich genau untersucht und mit denen der isomeren Säuren ver-

glichen. Hierbei ergab sich ein bedeutender Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen: Während die meisten Isomeren in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind, löst sich die Säure 1,2,3, wie erwähnt, in Wasser in ziemlich bedeutendem Maße, ist dagegen in kaltem Alkohol relativ schwer löslich. (Überhaupt scheinen unter isomeren Säuren meist diejenigen, wo eine Carboxylgruppe zwischen zwei orthoständigen Substituenten steht, leichter wasserlöslich zu sein als ihre Isomeren, z. B. Methylphtalsäure.) Was ihre äußere Krystallform betrifft (Nadeln), so weicht sie hierin von den Isomeren nicht ab, auch nicht in ihrer Farbe (weiß). Dagegen unterscheidet sie sich von den Isomeren durch ihr Verhalten im Schmelzröhrchen: dieselben schmelzen meist unzersetzt zwischen 100° und 200°, die 1,2,3-Säure ist aber nicht unzersetzt schmelzbar, bzw. sublimiert beim langsamen Erhitzen ohne vorhergehendes Schmelzen.

Dieser Vergleich bezog sich nur auf die neun Säuren bekannter Struktur; in der Literatur werden jedoch auch vier isomere Nitrotoluylsäuren von unbekannter Struktur angeführt. Ich gedachte, eine derselben mit der von mir dargestellten identifizieren und damit ihre Struktur klären zu können; jedoch mißlangen alle diesbezüglichen Versuche. Die von Jürgens[1]) aufgefundene Säure der Stellung 1:3:? ist von vornherein als Derivat der m-Toluylsäure auszuschließen. Die von Ahrens (aus roher Toluylsäure und Salpetersäure neben zwei bekannten Isomeren) erhaltene „Nitro-o-Toluylsäure“[2]), deren Konstitution noch nicht geklärt ist, ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 217°, kam für mich also gleichfalls nicht in Betracht. Es verblieben somit nur mehr die sog. „β-“ und „γ-Nitrotoluylsäuren“ Fitticas[3]) und Landolphs.[4]) — Beide sublimieren, ohne zu schmelzen, stimmen somit in dieser Hinsicht mit der 1,2,3-Säure überein, differieren aber von ihr in ihrer Löslichkeit: „β-Nitrotoluylsäure“ (aus α-Nitrocymol und Chromsäure) ist schwer löslich in heißem Wasser, die „γ“-Säure (aus β-Nitrocymol und CrO_3) sogar in

[1]) Ber. 40, 4409 Anm.; Chem. Centr. 1908, I, S. 39.
[2]) Z. f. Chemie 1869, S. 103.
[3]) Ann. Chem. 172, 316; Ber. 7, 1357.
[4]) Ber. 6, 937.

diesem ganz unlöslich; übrigens verhalten sich beide Säuren auch bei der Reduktion anders als die neue Säure 1,2,3. — Somit kann gefolgert werden, daß keine der vier fraglichen Säuren mit der neuen übereinstimmt und es bleibt somit die Struktur dieser Säuren nach wie vor unaufgeklärt.

Derivate der Nitrotoluylsäure 1,2,3.

A. Salze.

Natriumsalz: Die Lösung des Natriumsalzes kann durch Auflösung der Säure in 10prozent. Natronlauge und sorgfältiges Neutralisieren mit 10prozent. Salzsäure erhalten werden, worauf man bis zur beginnenden Krystallisation eindampft.[1]) Zweckmäßiger ist jedoch, man löst die Säure in einem geringen Überschuß von Natronlauge, verwandelt die überschüssige Lauge durch Einleiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat, dampft ein und trennt dieses vom nitrotoluylsauren Natrium durch Extraktion mit Alkohol.

Es krystallisiert aus wenig Wasser in farblosen, monoklinen Säulen, die sich in kaltem Wasser leicht und in kaltem Alkohol gleichfalls ohne Schwierigkeiten lösen. Im frisch hergestellten Zustand krystallisiert es mit 2 Mol. Krystallwasser, die es aber beim Lagern an der Luft schon bei Zimmertemperatur größtenteils einbüßt.

Analyse des bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes. 0,2237 g gaben 0,0774 g Na_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	11,33	11,20 %.

Kaliumsalz: Dasselbe kann — analog wie das Na-Salz — durch genaues Neutralisieren der in überschüssiger Kalilauge gelösten Säure gewonnen werden. — Besser und weniger umständlich ist es jedoch, von der Schwerlöslichkeit des Salzes in Alkohol Gebrauch zu machen: Man löst dazu die Säure in überschüssiger Kalilauge und fällt das Kaliumsalz durch Alkohol. Will man auch den in Lösung bleibenden Rest isolieren, so kann man das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eindampfen. Das abgesaugte Kaliumsalz wird — zur Befreiung von etwa beigemengtem KOH — mit Alkohol gewaschen und

[1]) Von geringen Mengen beigemengten NaCl trennt man das trockene Salz durch Alkohol.

aus Weingeist umkrystallisiert. Es krystallisiert in flachen, kantigen, glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol bedeutend schwerer löslich sind.

Analyse des trockenen Salzes.

0,1170 g gaben 0,0469 g K_2SO_4.

	Berechnet:	Gefunden:
K	17,84	17,98 %.

Ammoniumsalz: Man kann es durch Übersättigung der wäßrigen Lösung der Säure mit Ammoniak (oder Auflösen der Säure in überschüssigem Ammoniak) und langsames Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure gewinnen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisiert in spröden sechseckigen Blättchen; längere Zeit an der Luft liegen gelassen, verliert es Ammoniak.

0,1243 g gaben 15,75 ccm N bei 19° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,14	14,3 %.

Silbersalz: Es wird erhalten, indem man eine wäßrige, kalt gesättigte Lösung der Säure mit Silbernitrat fällt; man gewinnt es so in Form eines weißen, gelatinösen, durchscheinenden Niederschlags, der durch Waschen mit Wasser gereinigt wird. Es ist unlöslich in kaltem, beträchtlich löslich in heißem Wasser; aus großen Mengen siedenden Wassers umkrystallisiert, resultiert es in kleinen durchsichtigen Tafeln.

0,1180 g gaben 0,0445 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	37,47	37,68 %.

Bleisalz: Man erhält es durch Fällung der Lösung der Säure oder eines wasserlöslichen Salzes mit Bleiacetat in der Kälte. — Es bildet einen weißen, käsigen Niederschlag, der aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann; man gewinnt es dann in Form von dünnen, rhombischen Nadeln, die sich in heißem Wasser teilweise lösen, in kaltem Wasser und Alkohol aber unlöslich sind.

0,0976 g gaben 0,0525 g $PbSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb	36,51	36,72 %.

Kupfersalz: Man erhält es durch Behandlung einer wäßrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Kupfersulfat

und fraktionierte Fällung: Durch Alkoholzusatz fällt der gesamte Überschuß an $CuSO_4$ aus, während der größte Teil des gewünschten Kupfersalzes in Lösung bleibt. Aus der filtrierten Lösung kann es dann durch Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation dargestellt werden. — Man kann es auch in der Weise gewinnen, daß man eine wäßrige Lösung der Säure mit Kupfercarbonat digeriert und vom überschüssigen $CuCO_3$ abfiltriert; in der Lösung ist das gesamte Kupfersalz enthalten. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet es blaugrüne, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwieriger lösliche, rechteckige Tafeln.

0,1092 g gaben 0,0208 g CuO.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	15,00	15,22 %.

Magnesiumsalz wird gewonnen durch Neutralisieren der Säuren mit überschüssiger Magnesia, Filtrieren und langsames Eindampfen bis zur beginnenden Krystallisation. Es bildet würfelige Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; es scheint mehrere Moleküle Krystallwasser zu enthalten, verwittert aber rasch an der Luft, wobei sich der Wassergehalt verändert.

Analyse des getrockneten Salzes.

0,1433 g gaben 0,0154 g MgO.

	Berechnet:	Gefunden:
Mg	6,33	6,50 %.

Baryumsalz: Man erhält es auf zwei Wegen: 1. durch Kochen der Lösung der Säure mit überschüssigem, frisch gefälltem Baryumcarbonat, Filtrieren und langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure; oder 2. durch Auflösen der Säure in überschüssigem Barytwasser, Fällung des $Ba(OH)_2$ mit Kohlensäure, Filtrieren und freiwilliges Verdunsten der Lösung. Es bildet große, durchsichtige Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und lufttrocken 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes.

0,0821 g gaben 0,0388 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	27,61	27,78 %.

Calciumsalz wird analog dem Baryumsalz auf den zwei beschriebenen Wegen dargestellt.

Es stellt zarte, strahlige Krystallschuppen dar, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind und krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse des bei 80°—90° getrockneten Salzes.

0,1275 g gaben 0,0440 g $CaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca	10,01	10,16 %.

Zinksalz wird aus der wäßrigen Lösung der Säure durch Digerieren (Kochen) mi überschüssigem Zinkoxyd oder -Carbonat, Filtrieren und langsames Verdunsten erhalten. — Krystallisiert in warzenförmigen Gebilden, die in Wasser und Alkohol gleich gut löslich sind.

0,1808 g gaben 0,0346 g ZnO.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	15,36	15,38 %.

Neutrales Aluminiumsalz wird durch Zufügen der berechneten Menge Alaunlösung zur Lösung des Kaliumsalzes, Verdunsten der Lösung und Extrahieren mit Alkohol (zur Trennung von etwa beigemengtem K_2SO_4) erhalten. Es ergibt sich in Form von zusammenhängenden Krystallkrusten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1319 g gaben 0,0125 g Al_2O_3.

	Berechnet:	Gefunden:
Al	4,78	5,01 %.

Vergleicht man zusammenfassend die Salze der neuen Säure mit denen der 9 bekannten Isomeren, so findet man keine bedeutenden Unterschiede; unlöslich sind in allen Fällen nur das Silber- und Bleisalz, alle anderen sind in Wasser und Alkohol mehr oder weniger vollkommen löslich. Dennoch zeigt sich im allgemeinen, entsprechend der größeren Wasserlöslichkeit der Säure, auch eine im Durchschnitt etwas größere Löslichkeit ihrer Salze gegenüber den Isomeren.

B. Ester.

Esterifizierung der Nitrotoluylsäure 1,2,3. Zur Herstellung der Methyl- und Äthylester suspendierte ich die Säure bei gewöhnlicher Temperatur in der fünfzehnfachen Menge Methyl-, bzw. Äthylalkohol, erwärmte auf dem Wasserbad und leitete 2 Stunden lang trockenes Chlorwasserstoff-

gas[1]) bis zur vollständigen Sättigung ein. Nach einigen Stunden Stehens in der Kälte wurde auf Eis gegossen, ohne daß sich merkliche Estermengen abschieden; ausschütteln mit Äther führte zu demselben negativen Ergebnis. Beide Lösungen verhielten sich vollkommen gleich.

Die so bewiesene Tatsache, daß die Säure durch Alkohol und Salzsäure nicht verestert wird, steht in voller Übereinstimmung mit der von Viktor Meyer angegebenen, fast ausnahmslos gültigen „Esterregel". Da die Voraussetzungen derselben bei der neuen Säure gegeben sind (o-Substituenten sind Methyl und Nitro), steht ihre Nichtesterifizierbarkeit mit der Esterregel in Einklang.

In solchen Fällen führt gewöhnlich die Anwendung des Dimethylsulfats zum Ziel. Es wurde daher die Säure mit einem geringen Überschuß von Kalilauge abgesättigt, zu dieser alkalischen Lösung die auf zwei Moleküle berechnete Menge Dimethylsulfat hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit lang kräftig durchgeschüttelt. Die Reaktion war in einer halben Stunde beendet; hierauf wurde, um den Überschuß von Dimethylsulfat zu zerstören, 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die freie Säure durch Zusatz eines Alkaliüberschusses neutralisiert, der Ester filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. — Bei dieser Methode ergab sich eine relativ sehr geringe Ausbeute an Methylester, während die analoge Darstellung des Äthylesters mit Diäthylsulfat versagte.[2]) (Meyer und Spengler geben ebenfalls[3]) ein Beispiel, bei dem diese Methode zum Teil im Stiche ließ.)

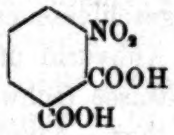
Wegen der sehr geringen Ausbeute an Methylester war eine Reinigung und genaue Untersuchung desselben unmöglich. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß er in weißen Nadeln krystallisiert, in Wasser wenig, in Alkohol, besonders heißem, und kaltem Äther leicht löslich ist und beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Alkohol und Säure gespalten wird. Sein Schmelzpunkt dürfte im reinen Zustand zwischen 72° und 75° liegen.

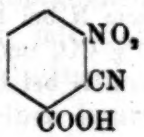
---

[1]) Dasselbe wurde in der Kälte durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Salmiak in einer Saugflasche entwickelt.

[2]) Es ist ja bekannt, daß Diäthylsulfat bedeutend weniger energisch verestert als $(CH_3)_2SO_4$. [3]) Ber. 38, 1332.

In der schwierigen Veresterung der Säure liegt abermals ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber den Isomeren, welch letztere sich ohne sonderliche Schwierigkeiten esterifizieren lassen. Bei ihnen steht eben in keinem Falle die Carboxylgruppe zwischen zwei o-Substituenten, es sind daher bei ihnen die Voraussetzungen der Esterregel nicht gegeben.

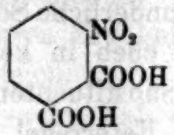
Oxydation der Nitrotoluylsäure und Herstellung der 1,2,3-Nitrophtalsäure, 

Diese Nitro-o-Phtalsäure konnte ich auf zwei neuen Wegen dasstellen: 1. durch Oxydation der beschriebenen Nitrotoluylsäure; 2. durch Oxydation des Nitrotolunitrils 1,2,3. Bei letzterem Verfahren war es beabsichtigt, das neue Zwischenprodukt 

„3-Nitro-2-Cyan-1-Benzoesäure", ein Halbnitril der Nitrophtalsäure, zu isolieren und durch Verseifung desselben auf die Nitrophtalsäure überzugehen. — Analog jedoch wie beim isomeren 1,2,5-Körper ist auch hier das Zwischenprodukt so leicht verseifbar, daß beide Prozesse, Oxydation und Verseifung, kaum voneinander zu trennen sind, so daß ich mich mit der Gewinnung der Nitrophtalsäure begnügen mußte.

Die Oxydation des Nitrils wurde in normaler Weise ausgeführt; die durch Zusatz von Natronlauge und Wasser zum Nitril erhaltene verdünnte, alkalische Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung der Flüssigkeit oxydiert, sodann durch Alkohol entfärbt und vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat und die Waschwässer wurden vereinigt, stark eingeengt und nach vollständigem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; die gefällte Säure wurde filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. — Auf demselben Wege lieferte die Nitrotoluylsäure 1,2,3 das gleiche Oxydationsprodukt. — Ausbeute in beiden Fällen ca. 75% der theore-

tischen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte erwiesen sich als identisch und zwar als „α-Nitrophtalsäure“,



Ich erhielt die Säure aus Wasser in blaßgelben Prismen oder Tafeln und konnte sie sowohl durch ihren Schmelzpunkt (218° im geschlossenen Röhrchen; im offenen zersetzt sie sich vorher in Anhydrid und Wasser) als auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse (schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Chloroform), sowie durch ihr schwer lösliches Kaliumsalz, endlich durch die unlöslichen Blei-, Baryum- und Silbersalze identifizieren.

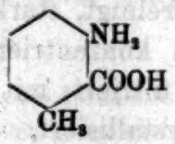
I. 0,2871 g gaben 0,4763 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.
0,2998 g gaben 18,2 ccm N bei 19° und 746 mm.
II. 0,2490 g gaben 0,4161 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.
0,2870 g gaben 17,2 ccm N bei 18° und 745 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	45,49	45,25	45,58 %
H	2,39	2,57	2,46 „
N	6,64	6,8	6,75 „.

Durch den Übergang zur „α-Nitrophtalsäure“ ist nicht nur die Konstitution des 1,2,3-Nitrotolunitrils und der 1,2,3-Nitrotoluylsäure in einwandfreier Weise nachgewiesen, sondern es sind gleichzeitig auch zwei neue Darstellungsmethoden dieser z. B. aus Nitronaphtalin durch Chromsäure erhaltenen[1]), u. a. von Miller[2]) genau untersuchten Säure eröffnet.

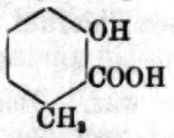
Reduktion der Nitrotoluylsäure 1,2,3.

Durch Reduktion dieser Säure beabsichtigte ich, die neue Amidototuylsäure 1,2,3,



[1]) Beilstein u. Kurbatow, Ann. Chem. 202, 217.
[2]) Das. 208, 237.

zu isolieren und durch Diazotieren und Umkochen derselben auf die bereits bekannte Oxytoluylsäure 1,2,3,



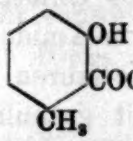
überzugehen. Dieser Plan scheiterte jedoch an der leichten Zersetzlichkeit der Aminosäure, die sich schon beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösung in Kohlensäure und m-Toluidin zerlegt. Analog hat Miller gelegentlich der Reduktion der „α-" und „β-Nitrophtalsäuren" gleichfalls nicht die entsprechenden Amidosäuren zu isolieren vermocht, da sich diese wohl in wäßriger Lösung als Chlorhydrat bildeten, beim Eindampfen aber in CO_2 und m-Amidobenzoesäure zerfielen.[1])

Das eingeschlagene Verfahren war folgendes: Die fein gepulverte Säure wurde mit granuliertem Zinn gemengt und mit rauchender Salzsäure übergossen. Das entstandene Zinnsalz wurde nach Verdünnen mit H_2S zerlegt, vom Zinnsulfid abfiltriert und das saure Filtrat am Wasserbad zur Trockene verdampft. Während desselben kann man durch Einleiten der abziehenden Dämpfe in Barytwasser die entwickelte Kohlensäure nachweisen. Der Rückstand ergab nach Aufnehmen mit warmem Wasser, Filtration und Behandlung mit Natriumacetat keine Abscheidung der gewünschten Amidosäure, und auch Ausäthern führte zu keinem positiven Ergebnis. Bei genauer Untersuchung erwies sich der Rückstand als m-Toluidinchlorhydrat, durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in Blättchen vom Schmp. 226° (Beilsteins Angabe 228°) erhalten. Es wurde durch Behandeln mit Lauge und Ausäthern der Base in m-Toluidin übergeführt und dieses durch sein Acetylderivat vom Schmp. 65° identifiziert.

Es war nun nachzuweisen, daß, wenn auch die Aminotoluylsäure beim Eindampfen zerfällt, sie sich trotzdem bei der Reduktion gebildet hat, d. h. in der wäßrigen Lösung als Chlorhydrat vorhanden ist. Diese gelang auf folgende Weise: Die nach Fällung mit H_2S und Filtration vom Zinn befreite

[1]) Allerdings wurde in neuerer Zeit die Reduktion unter besonderen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt, aber nur bei der „α"-Säure, soviel mir bekannt (Bogert u. Jouard, Am. Journ. 31, 483; Chem. Centr. 1909, I, S. 1757).

salzsaure Lösung wurde ohne Konzentrierung mit der berechneten Menge Natriumnitrit unter Rühren diazotiert und 1 Stunde lang in Eis stehen gelassen; hierauf wurde auf dem Wasserbad ca. eine halbe Stunde lang auf 40°—50° erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Beim Erkalten der Lösung schieden sich lange Nadeln aus, die aus heißem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert wurden. Der gereinigte Körper erwies sich sowohl durch seinen Schmelzpunkt (168°) als auch durch seine Löslichkeitsverhältnisse (schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform) und durch seine blauviolette Reaktion mit Eisenchlorid als identisch mit der Oxytolulsäure 1,2,3,



der „β-m-Homosalicylsäure" der Literatur. Die Identität wurde überdies durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° im Rohr nachgewiesen, wobei sie in CO_2 und m-Kresol (Schmp. 4°, Siedepunkt 201°) zerfiel.

Durch die Darstellung dieser Säure ist also bewiesen, daß die Reduktion der Nitrosäure tatsächlich zur Amidosäure führt und diese sich erst nachträglich beim Eindampfen der Lösung zerlegt; gleichzeitig ist damit eine neue Methode zur Gewinnung der Oxytoluylsäure, die bisher nur aus 3-Brom-o-Toluylsäure durch Kalischmelze erhalten werden konnte, angegeben.[1])

0,1661 g gaben 0,3842 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	63,13	63,09 %
H	5,30	5,48 „ .

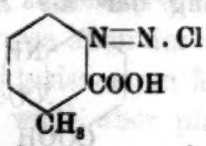
Die Eigenschaften der Nitrotoluylsäure 1,2,3 zusammenfassend, läßt sich nun sagen, daß dieselbe kraft ihrer eigentümlichen Bauart (Carboxylgruppe zwischen zwei o-Substituenten) nicht nur in physikalischer Hinsicht, sondern auch im chemischen Verhalten gegenüber den isomeren, anders konstituierten

[1]) Es ist wahrscheinlich, daß die Isolierung der Aminosäure unter Anwendung besonderer Maßnahmen (Vakuumeindampfen) gelingen würde. Jedoch war mein Vorrat an Säure nach Ausführung der noch geschilderten Versuche erschöpft, so daß ich mich mit den erhaltenen Ergebnissen begnügen mußte.

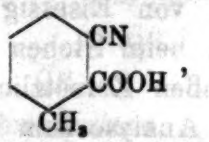
Säuren eine Ausnahmestellung einnimmt. Diese Sonderstellung bezieht sich einerseits auf Schmelzpunkt und Löslichkeit, andererseits auf Reduktion und Veresterung. Die Annahme der Abhängigkeit der Eigenschaften der Körper von ihrer Konstitution findet somit hier einen neuen Beweis. —

Im folgenden sollen noch zwei Versuche beschrieben werden, die ich mit zwei Teilen der nach Reduktion der Nitrosäure und vor dem Eindampfen erhaltenen sauren Lösung ausführte; da diese Lösung nach Befreiung vom Zinn das Chlorhydrat der Aminotoluylsäure enthält, so erschien es möglich, daraus sowohl die Methyl- als auch die Amidophtalsäure 1,2,3 auf neuen Wegen herzustellen.

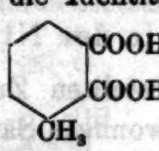
Zu ersterem Zweck wurde ein Teil der Lösung unter Eiskühlung mit Natriumnitrit diazotiert und der entstehende Diazokörper,



in eine — wie früher bereitete — auf 90° erhitzte Kaliumkupfercyanürlösung allmählich eingetragen. Das sich intermediär bildende „Methylphtalsäurehalbnitril", „Cyantoluylsäure",



verseift sich von selbst in der sauren, heißen Lösung während zweistündigem Erhitzen und bildet die gewünschte Methylphtalsäure. Ich setzte sie durch kräftigen Salzsäurezusatz völlig in Freiheit, zog mit Äther aus und destillierte diesen ab. — Die Säure ergab sich nach Umkrystallisieren aus Essigäther in prismatischen Nadeln, die bei 148°—150° unter teilweiser Zersetzung schmolzen (Literaturangabe 144°, bzw. 154°). Durch ihre Leichtlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, durch ihre unlöslichen Silber-, Blei-, Baryum- und Calciumsalze, sowie durch ihr alkoholunlösliches Kaliumsalz, endlich durch die unten angegebene Analyse ist die Identität der Säure mit der vic. Methyl-o-phtalsäure,

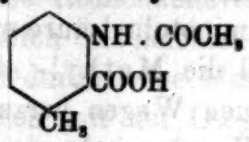


(aus Methylhydrindon und Salpetersäure), erwiesen.

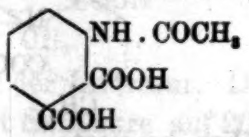
0,0966 g gaben 0,2116 g CO_2 und 0,0389 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,98	59,74 %
H	4,48	4,51 „ .

Zur Darstellung der vic. Amido-o-phtalsäure nahm ich ebenfalls einen Teil der angegebenen Lösung in Arbeit: dieser wurde durch Evakuieren und starkes Abkühlen zum Teil zur Trockene gebracht, sodann durch Behandlung mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid acetyliert und die erhaltene Acetamidotoluylsäure,



durch Oxydation mit $KMnO_4$ (in der früher beschriebenen Weise) und Verseifung der als Zwischenprodukt gebildeten Acetamidophtalsäure,



in die gewünschte Amidophtalsäure übergeführt. Diese erscheint schließlich als Kaliumsalz in Lösung und wird durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig gefällt. Sie bildet eine weiße, krystallinische, beim Stehen gelb werdende Masse, die sich wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nur schwer reinigen läßt und deshalb zur Analyse zum Teil in das schwer lösliche Silbersalz verwandelt wurde. Der in Ammoniak gelöste und abermals durch Eisessig gefällte Teil der Säure schmolz bei 182° (Literaturangabe 185°) und zeigte in verdünnter Lösung grüne Fluoreszenz.

0,0609 g gaben 0,0334 g Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	54,65	54,78 % .

Durch die beiden geschilderten Versuche sind zwei neue Methoden zur Darstellung der Methyl- und Amidophtalsäure 1,2,3 gegeben.

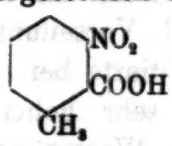
Tautomerie der Ntrotoluylsäure 1,2,3.

Im frisch hergestellten Zustand zeigte die auf die beschriebene Weise gewonnene Säure, wie erwähnt, eine ziemlich große Löslichkeit in kaltem Wasser. — Nach zweiwöchigem

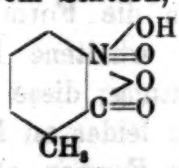
Sintern an der Luft abermals untersucht, konnte ich die bemerkenswerte Tatsache feststellen, daß ihre Löslichkeit in Wasser sehr bedeutend abgenommen hatte, denn sie erwies sich dann als kaum löslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser; hingegen zeigte sie sich — ebenfalls im Gegensatz zur frisch erzeugten — leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, namentlich Alkohol und Äther, in dem sie sich bereits in der Kälte äußerst leicht löst. Sie schmolz niedriger als die erste Form und zwar bei ca. 180°—185° unter Zersetzung. — Die chemischen Eigenschaften beider Formen sind vollkommen übereinstimmend, die Unterschiede betreffen nur Löslichkeit und Schmelzpunkt. Bei länger dauerndem Erhitzen scheint die zweite Form sich in die ursprüngliche, wasserlösliche zurückzuverwandeln.

Aus diesen Erscheinungen kann der Schluß gezogen werden, daß die Säure in zwei strukturisomeren Modifikationen existiert, die sich nicht chemisch, wohl aber physikalisch voneinander unterscheiden:

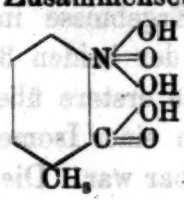
Form A im frisch hergestellten Zustand,

A. 

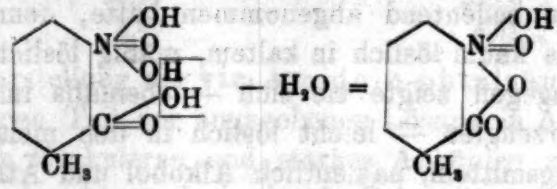
Form B nach längerem Sintern,

B. 

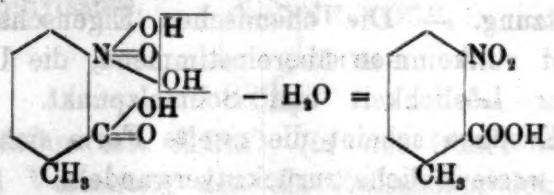
Nur Form A zeigt die früher angeführten Unterschiede gegenüber den Isomeren; Form B aber stimmt in ihren physikalischen Eigenschaften fast vollständig mit diesen überein; für die letztere entfallen somit diese Differenzen. — Form A ist als die gewöhnliche Nitrosäure, B jedoch als das innere Anhydrid einer orthoständig carboxylierten Nitronsäure (C) von folgender Zusammensetzung anzusehen:

C. 

Diese Säure (Form C) ist in freier Form nicht beständig, spaltet Wasser ab und liefert dadurch Form B:



Sie vermag aber auch ein Molekül Wasser in anderer Weise abzuspalten und dadurch Form A zu liefern:



Unter Annahme der Formel C vermögen also beide tautomere Formen (A und B) als durch verschiedene Anhydrisierung aus demselben hypothetischen Hydrat C entstanden erkärt zu werden.

Erwähnenswert ist noch, daß man anscheinend sowohl A als auch B direkt durch Verseifung aus dem gleichen Nitril erhalten kann. So resultierte bei einer im kleinen vorgenommenen Verseifung bei sehr hoher Temperatur eine Säure, die sich zum Teil als in Wasser unlöslich erwies, was durch teilweise Umlagerung in die Form B erklärt werden kann. Es sind also für die erhaltene Form auch die Versuchsbedingungen von Bedeutung; diese Einflüsse näher zu untersuchen, mangelte es mir leider an Material.

Welche der beiden Formen als stabile, und welche als labile zu bezeichnen ist, ist nur schwer zu unterscheiden, denn in trockenem, reinem Zustand sind beide ziemlich beständig. Daß sich aber beide in chemischer Hinsicht gleich verhalten, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß in Lösung nur eine Form, wahrscheinlich A, stabil ist und B sich in gelöstem, ionisiertem Zustand in die erstere umlagert. —

Die wichtigsten Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit bilden die Herstellung der beiden 3- und 5-Nitro-o-toluylsäuren, von denen die erstere überhaupt nicht bekannt, die letztere aber nur neben einer Isomeren, von der erst getrennt werden mußte, darstellbar war. Die Herstellung beider Säuren

aus den entsprechenden Nitrotoluidinen umfaßt zwei Vorteile: Einerseits führt diese Methode nur zur gewünschten Säure ohne jede Beimengung einer Isomeren; andererseits ist die Konstitution der betreffenden Säure durch die Darstellung gegeben. Die Reihe der zehn Nitrotoluylsäuren kann heute als völlig, die der Nitrile als größtenteils abgeschlossen betrachtet werden.

Zum Schlusse erlaube ich mir, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Suida, der meine Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge förderte und mir mit Rat und Tat zur Seite stand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXII. Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile[1]);

von

E. von Meyer.

So mannigfach die Ergebnisse der bisher veröffentlichten Untersuchungen über das chemische Verhalten der sogenannten Dinitrile gewesen sind, so stellen diese doch immer wieder der Erforschung neue Aufgaben. — Die erste der folgenden Mitteilungen (1.) behandelt die bislang so gut wie unbekannten Produkte der Wechselwirkung von Dinitrilen und Ketonen.[2])

Die folgenden, auszugsweise der Dissertation[3]) von Elisabeth Spreckels entnommenen Abschnitte (2.—5.) enthalten

---

[1]) Frühere zusammenfassende Mitteilungen mit Hinweisen auf andere zugehörige Veröffentlichungen vgl. dies. Journ. **52**, 81; **78**, 497; **90**, 1 ff.

[2]) Leider kann diese in allen Einzelheiten vortrefflich durchgeführte Untersuchung nur unvollständig, in Umrissen veröffentlicht werden. Ihr Verfasser, Dipl.-Ing. Kurt Wagner, ein sehr hoffnungsvoller Chemiker, ist im Dienste des Vaterlandes gestorben; als freiwilliger Krankenpfleger ist er einer schweren Infektion erlegen. Trotz seinem zarten Körper hatte er jede ihm gestellte Aufgabe mit hingebender Begeisterung, mit unermüdlichem Eifer und größter Energie angefaßt und durchgeführt. — Zu meinem größten Bedauern sind beim Aufräumen seines Nachlasses von den Aufzeichnungen seiner vollendeten Arbeit gerade die besonders wertvollen, alle Einzelheiten der zahlreichen neuen Verbindungen enthaltenden vernichtet worden. Nur die gründlichen Ausbeutebestimmungen und die Analysenwerte, sowie einige zusammenfassende Bemerkungen sind erhalten geblieben. — Trotz aller Mühe gelang es mir bisher nur in sehr wenigen Fällen, die Natur der schönen Präparate festzustellen; denn ihre Bezeichnungen setzen die Bekanntschaft mit einem nicht aufgefundenen Schlüssel voraus. Es soll die spätere Aufgabe eines meiner Schüler sein, die an Tatsachen reiche Experimentalarbeit von neuem auszuführen und zu ergänzen. Eine kurze Übersicht der von K. Wagner gewonnenen Ergebnisse soll immerhin schon jetzt veröffentlicht werden.

[3]) Zur Kenntnis dimolekularer Nitrile und ihrer Abkömmlinge (Erlangen 1915).

außer der Beschreibung neuer Dinitrile wesentliche Ergänzungen früherer Untersuchungen.

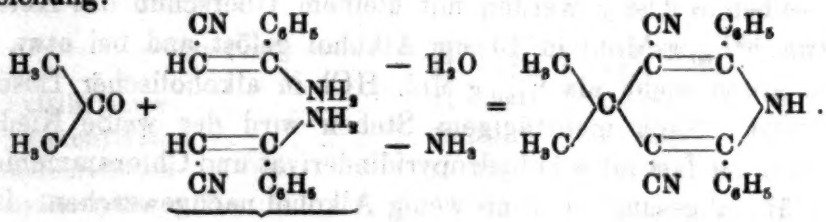
---

1. Über die Wechselwirkung von Dinitrilen und Ketonen.

(Vorläufige Mitteilung.)

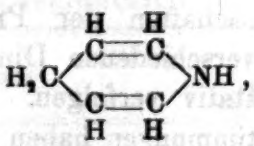
Der zwischen Dinitrilen und Ketonen sich abspielende Vorgang ist analog dem schon vor längerer Zeit untersuchten zwischen jenen und Aldehyden[1]); er beruht darauf, daß sich unter Austritt von Ammoniak und Wasser 2 Mol. Dinitril mit 1 Mol. Keton vereinigen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Dinitrile in der Aminoform, also als Aminocrotonitril bzw. Derivate desselben, zur Wirkung gelangen. Zur Anwendung kamen die drei am leichtesten zugänglichen: das Aceto-, Benzoaceto- und p-Toluaceto-dinitril.

Für Benzoacetodinitril und Aceton z. B. gilt folgende Gleichung:



2 Mol. Dinitril

Je nach Anwendung verschiedener Ketone stehen an Stelle eines oder beider Methyle in obiger Formel andere einwertige Alkyle. Die neuen Verbindungen sind Abkömmlinge des 1,4-Dihydropyridins:



die in der obigen Gleichung aufgeführte ist zu bezeichnen als 3,5-Dicyan-2,6-diphenyl-4-dimethyldihydropyridin.

Sämtliche Verbindungen, aus den Dinitrilen und verschiedenen Ketonen erhalten, krystallisieren gut; einige sind durch

---

[1]) E. Mohr, dies. Journ. [2] 56, 125; Kleinstück, dies. Journ. [2] 78, 508 ff.

starke Fluoreszenz und durch ihr Verhalten im Teslalicht ausgezeichnet. Alle sind in Wasser so gut wie unlöslich; in kaltem Alkohol, Äther, Benzol lösen sie sich sehr schwer, in den heißen Flüssigkeiten wesentlich leichter, ebenso in Eisessig, Aceton. Diese Löslichkeitsverhältnisse erleichtern die Reindarstellung der Produkte.

Das von K. Wagner ausgearbeitete und erprobte, je nach der Natur der Dinitrile schwach abzuändernde Verfahren zur Gewinnung der Dihydropyridinderivate ist folgendes:

Man bringt zu der Lösung von 1 Mol. Keton und 2 Mol. Dinitril in absolutem Alkohol unter Abkühlung eine ebenfalls alkoholische Salzsäurelösung von bestimmtem Gehalt, und zwar so viel als nötig, um 1 Mol. Ammoniak, das den 2 Mol. Dinitril entzogen wird, zu binden.

Am besten arbeitet man mit kleinen Mengen, z. B. bei Anwendung von Benzoacetodinitril, wie folgt: $^2/_{100}$ g-Mol. desselben = 2,88 g werden mit kleinem Überschuß des Ketons (etwa $^{1,3}/_{100}$ g-Mol.) in 15 ccm Alkohol gelöst und bei etwa 5° mit etwas mehr als $^1/_{100}$ g-Mol. HCl in alkoholischer Lösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wird der weiße Niederschlag, der fast alles Dihydropyridinderivat und Chlorammonium enthält, abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Das nach Auslaugen mit Wasser zurückbleibende getrocknete Produkt wird gewogen, das Ammoniak durch Kochen des wäßrigen Auszuges mit Kalilauge ausgetrieben und durch Titration bestimmt. Bei Anwendung von Acetodinitril wurden zur Lösung von $^2/_{100}$ g-Mol. nur 5 ccm Alkohol gebraucht.

Dank den Eigenschaften der Produkte ließ sich die Wechselwirkung der verschiedenen Dinitrile und der Ketone ziemlich genau quantitativ verfolgen. Die gründlich durchgeführten Ausbeutebestimmungen haben einige bemerkenswerte Ergebnisse geliefert.

In den folgenden Übersichten sind mehrere Versuchsreihen mitgeteilt. Die Zahlen bedeuten die Menge der Produkte: Dihydropyridine und Chlorammonium, auf 100 Gewichtsteile der nach der Bildungsgleichung möglichen Mengen berechnet:

I. Acetodinitril und Ketone.

Ketone	%-Ausbeute an Dihydropyridin	
	1	2
Aceton $CO(CH_3)_2$	67	70
Methyläthylketon $CO\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$	62	67
Methylpropylketon $CO\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}$	58,5	58,5
Methylbenzylketon $CO\begin{matrix}CH_3\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}$	52,5	—
Diäthylketon $CO(C_2H_5)_2$	34	32,5
Cyklohexanon $C_6H_{10}O$	75	80
Methylcyklohexanon $C_6H_9(CH_3)O$	69	76

II. Benzoacetodinitril und Ketone.

Ketone	%-Ausbeute an Dihydropyridinen [1])		
	1	2	3
Aceton	87 (89,5)	82,5	—
Methyläthylketon	74 (83)	75 (82)	76
Methylpropylketon	68 (84)	66 (89)	75
Methylbutylketon	61 (86)	51 (85)	—
Methylbenzylketon	53,5 (77)	—	45
Diäthylketon	23,2 (112)	—	49,5
Acetophenon	—	15,5	—
Cyklohexanon	78,5 (79)	81 (80)	—
Methylcyklohexanon	63,5	61 (87)	—
Versuch mit Paraldehyd ergab	67 (76)	70	—

III. p-Toluacetodinitril und Ketone.

Ketone	%-Ausbeute an Dihydropyridinen
Aceton	83,5
Methyläthylketon	87
Methylpropylketon	85
Methylbenzylketon	84,5
Diäthylketon	71
Cyklohexanon	88,5
Methylcyklohexanon	87

[1]) Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die %-Ausbeuten an Ammoniak

Wie sich aus II. ergibt, sind die %-Mengen abgespaltenen Ammoniaks größer, als die des betreffenden Dihydropyridins, was sich daraus erklärt, daß ein Teil des Dinitrils sich der Kondensation mit dem Keton entzieht und Hydrolyse unter Bildung des entsprechenden Cyanketons erleidet, das meist nachweisbar ist (z. B. $C_6H_5C(NH).CH_2CN + H_2O + HCl = C_6H_5.CO.CH_2CN + H_4NCl$).

Bei Anwendung von Toluacetodinitril ist die Ausbeute an Dihydropyridinen besonders gut, was wohl mit seiner großen Beständigkeit Säuren gegenüber zusammenhängt.

Sehr bemerkenswert ist das Herabsinken der Ausbeute bei Verwendung einiger Ketone, obwohl die Reaktionsbedingungen stets die gleichen waren. Während z. B. Dimethyl- und Methyläthylketon mit Acetodinitril und noch mehr mit den beiden anderen Dinitrilen hohe Ausbeuten an Dihydropyridinen liefern, sinken diese für die beiden in I. und II. aufgeführten Dinitrile bei Anwendung von Diäthylketon sehr bedeutend; die Steigerung des abgespaltenen Ammoniaks (vgl. $II._1$), auf weitgehende Hydrolyse hindeutend, ist bemerkenswert. Ferner sei das fast negative Verhalten des Acetophenons hervorgehoben; nur mit Benzoacetodinitril gelang es, eine kleine Menge des Dihydropyridinderivates zu fassen (vgl. II.).

Solche Abweichungen sind auf die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Ketone gegenüber den Dinitrilen zurückzuführen. Je langsamer sich der Kondensationsvorgang vollzieht, desto mehr wird die Hydrolyse der Dinitrile durch Salzsäure vorwiegen. —

Merkliche Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit von Ketonen sind übrigens bei einem viel einfacheren Vorgange, der Wechselwirkung von diesen mit Phenylhydrazin in weingeistiger Lösung, von Petrenko-Kritschenko[1]) beobachtet worden. Er bestimmte unter ganz gleichen Bedingungen die Mengen der in einer Stunde gebildeten Phenylhydrazone für die nicht-cyklischen Ketone den in Reaktion getretenen Anteil in Prozenten wie folgt:

---

[1]) Ann. Chem. 341, 150 ff.

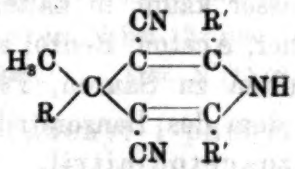
Phenylhydrazin	und	Aceton	66
„	„	Methyläthylketon . . .	52
„	„	Methylpropylketon . . .	38
„	„	Methyl-n-hexylketon . .	31
„	„	Diäthylketon	11

Auch hier zeigt das letzte Keton eine auffallend verminderte Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den anderen, CH_3CO— enthaltenden Ketonen. Die Wechselwirkung von Phenyl-i-propylketon mit Phenylhydrazin sinkt fast auf Null herab (0,5%); dies erinnert an das Verhalten des Phenylmethylketons (Acetophenons) zu Dinitrilen (vgl. oben). Andererseits wird die Reaktionsgeschwindigkeit cyklischer Ketone gegenüber Phenylhydrazin ziemlich hoch befunden (z. B. mit Cyklohexanon 39,7%).

Auch bei der Wechselwirkung von Ketonen mit Kaliumbisulfit[1]) zeigen sich entsprechende Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten: für Aceton 22%, Methyläthylketon 14%, Diäthylketon 1,8%.

Die neuen Abkömmlinge des Dihydropyridins sind durchweg höchst beständige Verbindungen. Versuche, die darin enthaltenen Cyanradikale in Carboxyl mittels alkoholischem Kali oder Säuren überzuführen, gelangen auch bei hohen Temperaturen nicht.

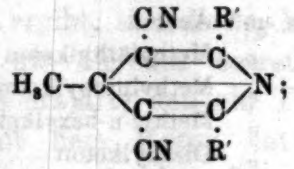
Nur die passend ausgeführte Oxydation mit Chromsäure in siedender Eisessiglösung lieferte bemerkenswerte Ergebnisse: Alle aus Ketonen, welche die Gruppe $CH_3.CO$ enthalten, hergestellten Verbindungen von der allgemeinen Formel:



verlieren durch Oxydation das Atom Wasserstoff des Komplexes >NH und das Radikal R, einerlei, ob dieses Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Benzyl ist. So entsteht in jedem Falle das 4-Methylpyridinderivat:

---

[1]) Ann. Chem. 341, 165.



R′ ist bei ursprünglicher Verwendung von Acetodinitril Methyl, von Benzo- bzw. Toluacetodinitril Phenyl bzw. Tolyl.

Die nähere Beschreibung der zahlreichen oben genannten oder angedeuteten Verbindungen muß auf spätere Zeit verschoben werden.

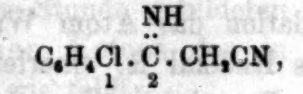
2. Neue Dinitrile: Abkömmlinge des Benzoacetodinitrils.

[Bearbeitet von Elis. Spreckels.[1])]

Die drei isomeren Monochlorbenzoacetodinitrile, durch Wechselwirkung von o-, m- oder p-Benzonitril und Acetonitril mit Natrium entstehend, wurden dargestellt, um einen etwaigen Einfluß des Halogens auf die Bildungsweise und den chemischen Charakter der neuen Verbindungen kennen zu lernen.

Die Ausbeuten an diesen waren bei ihrer Gewinnung gut und fast gleich groß, etwa 70% der berechneten Menge. Ihre Darstellung geschah in folgender Weise: 26 g des Chlorbenzonitrils und 17 g Acetonitril wurden in Benzollösung portionsweise zu 9 g Natrium, das, unter siedendem Toluol gekörnt, sich im Benzol befand, gegeben. Die träge Einwirkung unterstützt man durch 6stündiges Kochen. Das weiße, mit Benzol gewaschene Pulver trägt man in Eiswasser ein. Die abgesaugte Masse krystallisiert man aus 50prozent. Alkohol um. Die Verbindungen sind in Wasser kaum, in kaltem Weingeist schwer, in heißem sowie in Äther, Aceton, Benzol ziemlich leicht löslich. Ihr chemisches Verhalten zu Säuren, Phenylhydrazin, Aldehyden usw. entspricht dem des Benzonitrils.

A. o-Chlorbenzoacetodinitril,



bildet derbe, weiße, würfelähnliche Krystalle vom Schmp. 106° bis 107°.

[1]) Dissertation, S. 157 ff.

0,0916 g gaben 12,8 ccm N bei 18,5° und 750 mm.
0,117 g gaben 0,2584 g CO_2 (H-Bestimmung ging verloren).

$C_9H_7ClN_2$. Gef. C (60,54) —0,3; N (15,68) +0,14 %.

Bezüglich der Berechnung der Analysen vgl. dies. Journ. [2] 90, 3.

o-Chlorphenylcyanmethylketon (o-Chlorcyanacetophenon), $C_6H_4Cl.CO.CH_2CN$, durch Erwärmen der Lösung des Dinitrils in 70 prozent. Weingeist unter Zusatz von Salzsäure, in bekannter Weise entstehend, krystallisiert aus Alkohol in weißen, bei 101° schmelzenden Würfeln aus.

0,1044 g gaben 7,4 ccm N bei 19° und 748 mm.

C_9H_6ClNO. Gef. N (7,81) +0,17 %.

Mit Benzaldehyd bildet diese Verbindung, in Alkohol mit winziger Menge Natriumäthylat versetzt, das in weißen, glänzenden Flittern krystallisierende Benzalderivat:

$$C_6H_4Cl.CO.\underset{\underset{CN}{|}}{C}{=}CHC_6H_5$$

Schmp. 90°.

0,0726 g gaben 0,1904 g CO_2.
0,1721 g gaben 8,1 ccm N bei 22° und 760 mm.

$C_{16}H_{10}ClNO$. Gef. C (71,8) —0,25; N (5,24) +0,05 %.

1-Phenyl-4-o-chlorphenyl-2-iminopyrazolon,

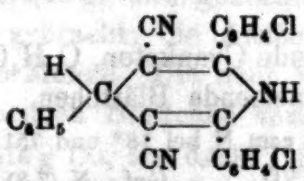
$$\begin{array}{l} C_6H_4Cl.C{=}N \\ \qquad\quad | \qquad\quad >NC_6H_5, \\ \qquad H_2C{-}C{=}NH \end{array}$$

in bekannter Weise aus dem Dinitril in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin entstehend, bildet weiße, rötlich schimmernde, bei 137° schmelzende Nadeln.

0,1137 g gaben 15,5 ccm N bei 19° und 749 mm.

$C_{15}H_{12}N_3Cl$. Gef. N (15,58) —0,22 %.

2,6-Di-o-chlorphenyl-4-phenyl-3,5-dicyan-1,4-dihydropyridin,



durch Wechselwirkung von o-Chlorbenzoacetodinitril und Benzaldehyd in Alkohol mittels der berechneten Menge Salzsäure

(vgl. vor. Abhandlung S. 176) leicht entstehend[1]), krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen, bei 260° schmelzenden Krystallen.

0,1108 g gaben 9,65 ccm N bei 23° und 754 mm.

$C_{25}H_{15}Cl_2N_3$. Gef. N (9,8) —0,11%.

B. p-Chlorbenzoacetodinitril[2]), genau wie die isomere o-Verbindung gewonnen, bildet gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 144°.

0,1453 g gaben 0,3222 g CO_2 und 0,065 g H.
0,1173 g gaben 16,1 ccm N bei 16,5° und 754 mm.

$C_9H_7ClN_2$. Gef. C (60,54) —0,06; H (3,95) +1,0; N (15,7) +0,06%.

Das durch Salzsäure daraus erhaltene p-Chlorphenylcyanmethylketon krystallisiert in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 127°.

0,1174 g gaben 8,3 ccm N bei 16° und 758 mm.

C_9H_6ClNO. Gef. N (7,8) +0,27%.

Das aus dem p-Chlorbenzoacetodinitril mit Phenylhydrazin erhaltene Iminopyrazolonderivat (isomer der o-Verbindung vor. S.) bildet Nadeln vom Schmp. 185°.

0,0903 g gaben 12,7 ccm N bei 19° und 749 mm.

$C_{15}H_{12}N_3Cl$. Gef. N (15,58) +0,25%.

Das mit Benzaldehyd und Salzsäure aus p-Chlorbenzoacetodinitril dargestellte Dihydropyridinderivat bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 233°.

0,0774 g gaben 7,1 ccm N bei 23° und 757 mm.

$C_{25}H_{15}Cl_2N_3$. Gef. N (9,8) +0,4%.

C. m-Chlorbenzoacetodinitril, aus m-Chlorbenzonitril wie seine Isomeren dargestellt, bildet lange derbe, bei 86° schmelzende Prismen.

0,1166 g gaben 15,4 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,1221 g gaben 0,101 g AgCl.

$C_9H_7ClN_2$. Gef. N (15,68) +0,1; Cl (19,9) +0,55%.

Das entsprechende Cyanketon, $C_6H_4{}^{1}Cl.{}^{3}CO.CH_2CN$, bildet kleine, bei 81° schmelzende Blättchen.

0,107 g gaben 7,6 ccm N bei 18° und 751 mm.

C_9H_6ClNO. Gef. N (7,8) +0,25%.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 56, 125; 78, 508 ff.

[2]) Vgl. die Formeln der isomeren o-Verbindungen und ihrer Derivate.

Dasselbe liefert mit Benzaldehyd und wenig Natriumäthylat das Benzalderivat, $C_6H_4\overset{1}{Cl}.\overset{3}{CO}.C(CHC_6H_5).CN$, in feinen verfilzten Nadeln vom Schmp. 118°.

0,2054 g gaben 10,1 ccm N bei 22,5° und 754 mm.

$C_{16}H_{10}ClNO$. Gef. N (5,24) +0,24%.

Das isomere Benzalderivat aus p-Chlorphenylcyanmethylketon krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 125°.

0,1578 g gaben 7,45 ccm N bei 21,5° und 760 mm.
0,0567 g gaben 0,1497 g CO_2.

$C_{16}H_{10}ClNO$. Gef. N (5,24) +0,09; C (71,8) +0,2%.

Es sei hier bemerkt, daß die drei isomeren Chlorphenylcyanmethylketone mit Phenylhydrazin ein und dasselbe Produkt liefern, nämlich das Phenylhydrazon des Benzaldehyds:

$$\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.N{=}CHC_6H_5.$$

Das aus m-Chlorbenzoacetodinitril und Phenylhydrazon erhaltene Iminopyrazolonderivat bildet weiße, bei 108° schmelzende Krystalle.

0,0525 g gaben 7,35 ccm N bei 22° und 751 mm.

$C_{15}H_{12}ClN_3$. Gef. N (15,59) +0,01%.

Endlich sei das aus m-Chlorbenzoacetodinitril und Benzaldehyd dargestellte Dihydropyridinderivat erwähnt, das weiße, bei 248° schmelzende Nadeln bildet.

0,1004 g gaben 8,85 ccm N bei 23° und 754 mm.

$C_{25}H_{18}Cl_2N_3$. Gef. N (9,83) −0,01%.

D. p-Äthoxybenzoacetodinitril,

$$C_6H_4(\overset{1}{O}C_2H_5).\overset{4}{C}(NH).CH_2CN.$$

Zur Darstellung dieses Dinitrils wurde p-Äthoxybenzonitril (10 g), aus p-Phenetidin nach Sandmeyer gewonnen, mit überschüssigem Acetonitril (10 g) und gekörntem Natrium (7 g) in Benzol zur Wirkung gebracht; die Ausbeute erreichte einmal 94% der berechneten Menge. Die neue Verbindung krystallisiert in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 136,5°.

0,0984 g gaben 0,2516 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.
0,0822 g gaben 10,5 ccm N bei 11° und 760 mm.

$C_{11}H_{12}N_2O$. Gef. C (70,2) −0,45; H (6,4) +0,3;
N (14,9) +0,25%.

Wie die anderen Dinitrile erfährt das obige mit verdünnter Salzsäure (in weingeistiger Lösung) mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Benzaldehyd die analogen Umsetzungen; dabei wurden folgende vier Verbindungen erhalten:

p-Äthoxyphenylcyanmethylketon,

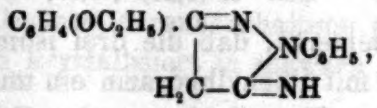
$$C_6H_4(OC_2H_5).CO.CH_2.CN,$$

bildet schöne, weiße Krystalle vom Schmp. 123°.

0,1027 g gaben 6,5 ccm N bei 11,5° und 757 mm.

$C_{11}H_{11}NO_2$. Gef. N (7,41) +0,05%.

1-Phenyl-4-äthoxyphenyl-2-iminopyrazolon,

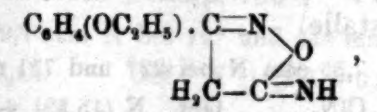


mittels Phenylhydrazin gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 188°.

0,0983 g gaben 12,6 ccm N bei 10° und 760 mm.

$C_{17}H_{17}N_3O$. Gef. N (15,16) +0,11%.

4-Äthoxyphenyl-2-iminoisoxazolon,

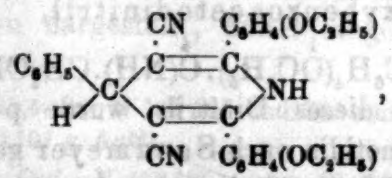


mittels Hydroxylamin aus obigem Dinitril gewonnen, bildet weiße, bei 127° schmelzende Nadeln.

0,0513 g gaben 5,85 ccm N bei 10,5° und 758 mm.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Gef. N (13,7) −0,2%.

2,6-Diäthoxyphenyl-3,5-dicyan-4-phenyl-1,4-dihydropyridin:



mit Benzaldehyd in bekannter Weise erhalten, bildet Krystalle vom Schmp. 194°.

0,106 g gaben 8,3 ccm N bei 10,5° und 756 mm.

$C_{29}H_{25}N_3O_2$. Gef. N (9,39) −0,13%.

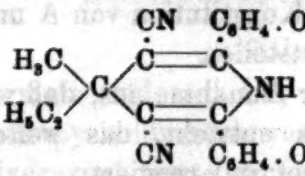
Endlich wurde durch eine der letzteren analoge Reaktion das Produkt der Wechselwirkung von p-Äthoxybenzoacetodinitril und Methyläthylketon mittels Salzsäure (nach K. Wagner

vgl. vorige Abhandlung) dargestellt: faserige Krystalle vom Schmp. 116°.

0,1095 g gaben 9,9 ccm N bei 19° und 751 mm.

$C_{28}H_{27}N_3O_2$. Gef. N (10,17) +0,06%.

Die Verbindung ist zu bezeichnen als 2,6-Diäthoxyphenyl-3,5-dicyan-4-methyläthyl-1,4-dihydropyridin mit der Formel:



E. p-Dimethylaminobenzoacetodinitril,

$C_6H_4.N(CH_3)_2.C(NH).CH_2.CN$,

wurde aus p-Dimethylaminobenzonitril [aus p-Dimethylaminobenzaldehyd über das Aldoxim hergestellt[1])], Acetonitril und Natrium in mittelguter Ausbeute erhalten: schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 210°.

0,0849 g gaben 0,2181 g CO_2 und 0,059 g H_2O.

0,05455 g gaben 11,05 ccm N bei 22,5° und 750 mm.

$C_{11}H_{13}N_3$. Gef. C (70,56) −0,5; H (6,95) +0,7; N (22,46) +0,01%.

Das mittels Salzsäure daraus entstandene Cyanketon,

$C_6H_4.N(CH_3)_2.CO.CH_2.CN$,

bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 166°.

0,0735 g gaben 9,85 ccm N bei 22,5° und 752 mm.

$C_{11}H_{12}N_2O$. Gef. N (14,9) +0,06%.

---

3. Zur Kenntnis der Hydrazinderivate des Acetodinitrils.

[Bearbeitet von Elis. Spreckels.[2])]

Während nach der Untersuchung Friedrichs[3]) Benzo- sowie p-Toluacetodinitril sich mit Hydrazin im Verhältnis von je 1 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak vereinigen und Verbindungen von bestimmter Konstitution liefern, war die letztere für die aus Acetodinitril und Hydrazin[4]) hervorgehenden Substanzen noch nicht ermittelt. Die drei damals beschriebenen isomeren Verbindungen wurden mit

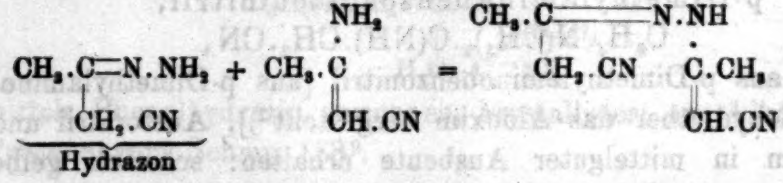
---

[1]) Ber. 37, 1739. [2]) Dissertation, S. 25 ff.

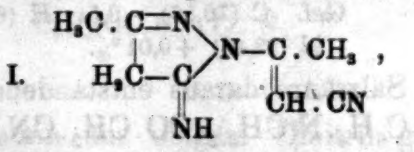
[3]) Dies. Journ. [2] 90, 2 ff. [4]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 97 ff.

A, B, und C bezeichnet; B konnte jetzt nicht gewonnen werden. Die Zusammensetzung von A und von C = $C_8H_{10}N_4$ erklärt sich durch Vereinigung von 2 Mol. Acetodinitril und 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von 2 Mol. Ammoniak. Die Substanz C entsteht aus der zunächst gebildeten Substanz A durch Kochen mit konz. Salzsäure. Auf Grund mehrerer Reaktionen konnte Verfasserin die Konstitution von A und von C mit einiger Wahrscheinlichkeit feststellen.

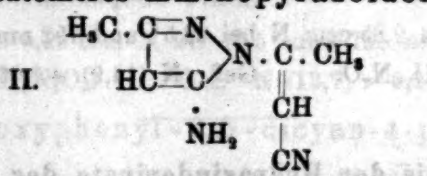
Man geht von der Annahme aus, daß zunächst das Hydrazon des Acetodinitrils entsteht, das weiter mit 1 Mol. des Dinitrils (in der Aminoform) reagiert:



Diese Zwischenverbindung geht nun durch Wanderung des Iminowasserstoffs an den Stickstoff des Cyans über in ein Iminopyrazolonderivat folgender Formel:

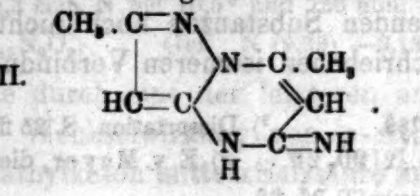


das auch als tautomeres Aminopyrazolderivat:

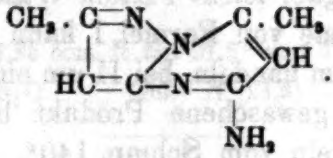


betrachtet werden kann. Der einwertige Rest des Dinitrils („Acetodinitrilo-") ist also an Stelle des Iminowasserstoffs im 4-Methyl-2-iminopyrazolon oder im 4-Methyl-2-aminopyrazol eingetreten.

Die Umsetzung von A in C läßt sich bei Annahme der Formel II durch Wanderung eines Aminowasserstoffs an das Cyan des Dinitrils durch folgende Formel erklären:



Neben dieser Formel kann auch die desmotrope als Folge der Wanderung des —N(H)—-Wasserstoffs zum Imid C=NH in Betracht kommen:

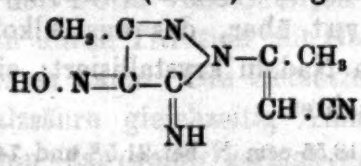
IV. 

In diesen Formeln (III und IV) erscheint mit dem Pyrazolkern ein Dihydropyrimidinkern verbunden. Inwieweit die Auffassung der Hydrazinderivate A und C sich mit dem chemischen Verhalten in Einklang bringen läßt, geht aus den folgenden Versuchen hervor.

a) Substanz A und salpetrige Säure.

In schwach salzsaurer, eiskalter Lösung erweist sich die Verbindung mit Natriumnitrit diazotierbar, indem durch Eingießen dieser Flüssigkeit in alkalische Resorcinlösung ein dunkelrotgelber Farbstoff ausfällt. Die Bildung der Diazoniumverbindung setzt die Zusammensetzung von A nach Formel II voraus.

Läßt man dagegen Salpetrigsäuregas auf die alkoholische Lösung von A, also bei Abwesenheit von Salzsäure, einwirken, so scheidet sich ein roter Niederschlag ab, der, nach dem Auswaschen mit lauwarmem Alkohol heller geworden, analysiert wurde. Er schmilzt unter Zersetzung bei 167°, löst sich in Natronlauge ohne sich zu zersetzen. Die Löslichkeit in Natronlauge spricht dafür, daß A nach Formel I reagiert hat, und zwar daß an Stelle der 2 Atome Wasserstoff des Methylens (CH_2) das Isonitrosoradikal $(NOH)''$ eingetreten ist:



Die Analyse ergab dieser Formel entsprechende Werte.

0,1102 g gaben 0,2033 g CO_2 und 0,0484 g H_2O.
0,055 g gaben 18,1 ccm N bei 23,5° und 751 mm.
0,06695 g gaben 22,1 ccm N bei 23° und 751 mm.

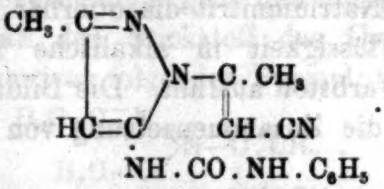
$C_8H_9N_5O$. Gef. C (50,26) +0,05; H (4,7) +0,2;
N (36,65) —0,09 und —0,07%.

b) A und Essigsäureanhydrid.

Bei dieser Reaktion wird in der Siedehitze, wie eine Stickstoffbestimmung ergab, leicht 1 Atom Wasserstoff durch Acetyl ersetzt; bei Annahme von Formel I kann es sich nur um das Iminowasserstoffatom handeln, bei II um eins der Aminogruppe. Das mit Alkohol gewaschene Produkt bildet weiße, filzige, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 140°.

c) A und Phenylisocyanat ($C_6H_5N{:}CO$).

Beide Verbindungen vereinigen sich in trockenem, heißem Benzol leicht zu einem einheitlichen Produkt, das aus kochendem Alkohol in Nadelbüscheln vom Schmp. 188° krystallisiert; es ist in kaltem Alkohol, Äther, Benzol sehr schwer löslich. Die Bildung einer Isomeren wurde nicht beobachtet. Bei Annahme von II ergibt sich die folgende Zusammensetzung:



0,0786 g gaben 17,85 ccm N bei 25° und 745 mm.

$C_{18}H_{18}N_5O$. Gef. N (24,9) —0,2%

Chemisches Verhalten der Substanz C.

In schwach salzsaurer Lösung zeigte sich C diazotierbar; mit alkalischem Resorcin lieferte die Diazoniumlösung einen dunkelbraunen Farbstoff. Eine Nitroso- (oder Isonitro-) Verbindung aus C zu gewinnen, gelang nicht.

Mit kochendem Essigsäureanhydrid ging C in ein Monoacetylderivat über, das aus Alkohol in weißen, bei 106° schmelzenden Nadeln krystallisiert; ein anderes Produkt wurde nicht beobachtet.

0,0749 g gaben 18,55 ccm N bei 21,5° und 743 mm.

$C_{10}H_{12}N_4O$. Gef. N (27,45) —0,1%.

Das Acetyl kann nur die Stelle eines Wasserstoffs des Imids (Formel III) oder des Amids (Formel IV) einnehmen.

Mit Phenylisocyanat liefert C nur eine Verbindung, deren Bildung sich durch Eingreifen des ersteren in die

Imino- (III) oder die Aminogruppe (IV) erklären läßt (z. B. Übergang von $C{-}NH_2$ in $C{-}N{-}CO.NH.C_6H_5$). Aus Alkohol krystallisiert das Produkt in weißen, bei 137° schmelzenden Nadeln.

H

0,0576 g gaben 12,85 ccm N bei 21,5° und 744 mm.

$C_{15}H_{15}N_3O$. Gef. N (24,9) −0,22%.

4. Stickstoffhalogenderivate der Dinitrile.

[Bearbeitet von Elis. Spreckels.[1])]

Zuerst sind Abkömmlinge des Acetodinitrils beschrieben worden, die Chlor bzw. Brom mit Stickstoff verbunden enthalten.[2]) Sie entstehen durch Einwirkung von Hypochlorit oder Hypobromit auf die wäßrige Lösung des Dinitrils.

Das noch unbekannte, leicht zersetzliche Jodacetodinitril,

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}N.J \\ | \\ CH_2CN \end{array},$$

bildet sich durch vorsichtigen Zusatz der nicht völlig genügenden Menge Jod in Jodkaliumlösung zu wäßrigem Acetodinitril (bei Zimmertemperatur). Die weiße, schnell abgesaugte, mit wenig Wasser gewaschene Fällung ist analysenrein, schmilzt bei 85°.

0,1256 g gaben 15 ccm N bei 20° und 751 mm.
0,1147 g gaben 13,1 ccm N bei 13,5° und 758 mm.
0,0854 g gaben 0,0956 g AgJ.

$C_4H_3N_2J$. Gef. N (13,47) −0,01, −0,02; J (61,04) −0,5%.

Das Jodacetodinitril scheidet mit wäßriger Salzsäure sämtliches Jod ab in der Form von Chlorjod (oder unterjodiger Säure), so daß man durch Titration mit Natriumhyposulfit die Menge Jod bestimmen kann. Die Zersetzungsgleichung zeigt, daß durch die Salzsäure gleichzeitig Ammoniak abgespalten wird und Cyanaceton (das weiter zerlegt wird) entsteht:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}NJ \\ | \\ CH_2CN \end{array} + HCl + H_2O = J.Cl + H_3N + CH_3.CO.CH_2CN.$$

[1]) Dissertation, S. 9 ff. und S. 47 ff.
[2]) Dies. Journ. [2] 52, 85 ff.

Das Chlorjod bedarf bei der Titration 2 Mol. Thiosulfat:

$$J.Cl + 2Na_2S_2O_3 = NaJ + NaCl + Na_2S_4O_6.$$

Bei Gegenwart von Jodkalium scheiden alle N-Halogenderivate der Dinitrile mit Salzsäure Jod ab, durch dessen Titration der Gehalt an mit Stickstoff verbundenem Halogen quantitativ zu ermitteln ist; man hat dabei auf 2 Atome gefundenen Jods 1 Atom Halogen zu berechnen.

Ergebnisse der Analysen.

Chloracetodinitril.

0,1509 g verbrauchten 26 ccm Thiosulfat (1 ccm entspr. 0,01269 g J).
0,0907 g verbrauchten 15,2 ccm Thiosulfat.

$C_4H_5N_2Cl$. Gef. Cl (30,47) +0,02, −0,7%.

Bromacetodinitril.

0,0351 g verbrauchten 4,26 ccm Thiosulfat (1 ccm = 0,01304 g Br).

$C_4H_5N_2Br$. Gef. Br (49,7) +0,14%.

Jodacetodinitril.

0,1284 g verbrauchten 11,9 ccm Thiosulfat (wie oben).

$C_4H_5N_2J$. Gef. J (61,04) −0,6%.

Auch das von Probst dargestellte Bromtoluacetodinitril,

$$\begin{matrix} C_7H_7 . C{=}NBr \\ | \\ CH_2 . CN \end{matrix},$$

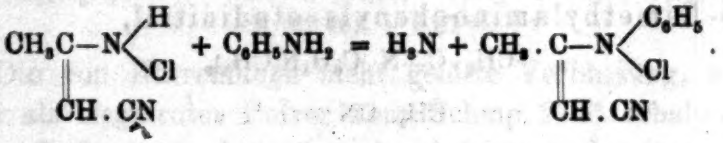
ließ mit Jodkalium und Salzsäure das Brom bestimmen; zugleich konnte das Spaltungsprodukt, $C_7H_7.CO.CH_2CN$, gefaßt werden.

Als bemerkenswert sei die Beobachtung verzeichnet, daß das N-Chloracetodinitril,

$$\begin{matrix} CH_3 . C{=}NCl \\ | \\ CH_2 . CN \end{matrix},$$

mit Anilin in schwach essigsaurer Lösung so reagiert, daß ein Chlorphenylacetodinitril, $C_4H_4N_2Cl(C_6H_5)$, entsteht, das sein Chloratom, aber auch das Phenyl, offenbar in Bindung mit Stickstoff enthält. Mit Jodkalium und Salzsäure erhält man eine Jodmenge, die, auf aktives Chlor umgerechnet, 18,61% und 18,63% ergibt, während 18,45% darin enthalten sind.

Man darf wohl annehmen, daß das N-Chloracetodinitril mit Anilin in der „Aminoform“ wirkt:



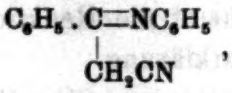
Die Beobachtungen sollen später erneuert und ergänzt werden.

5. N-Arylderivate der Dinitrile.

[Bearbeitet von **Elis. Spreckels.**]

Eine Reihe solcher Verbindungen war von **Schumacher**[1]) aus Acetodinitril dargestellt worden, und zwar durch Zufügen wäßriger Lösungen der Salze aromatischer Basen (Anilin u. a.) zu dem in Wasser gelösten Dinitril. — Aus Benzoacetodinitril vermochte er entsprechende Abkömmlinge nicht zu gewinnen. Dies gelingt nun durch Erhitzen dieses Dinitrils oder des p-Toluacetodinitrils in Weingeist mit essigsaurem Anilin auf 120°—130° (im Rohr).

N-Phenylbenzoacetodinitril,

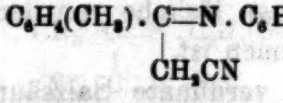


wurde aus Alkohol–Äther in gelblichweißen Krystallen vom Schmp. 187° erhalten.

0,0917 g gaben 9,7 ccm N bei 13° und 768 mm.

$C_{15}H_{12}N_2$. Gef. N (12,7) —0,13%.

N-Phenyl-p-Toluacetodinitril,



ebenso krystallisierend, hat den Schmp. 189°.

0,0871 g gaben 0,263 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.
0,0753 g gaben 7,7 ccm N bei 14° und 760 mm.

$C_{16}H_{14}N_2$. Gef. C (82,05) +0,29; H (5,98) +0,2;
N (11,95) +0,02%.

[1]) Dies. Journ. [2] 78, 499.

Von neuen N-Arylderivaten des Acetodinitrils seien folgende kurz beschrieben:

p-Dimethylaminophenylacetodinitril,

$$\begin{matrix} CH_3 . C{=}N . C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2 . CN \end{matrix},$$

durch Vermischen wäßriger Lösungen von Acetodinitril und salzsaurem p-Dimethylphenylendiamin leicht zu erhalten, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach rötlichen Blättchen vom Schmp. 151°.

0,0898 g gaben 16,2 ccm N bei 10° und 748 mm.

$C_{12}H_{15}N_3$. Gef. N (20,9) +0,25%.

N-p-Methoxyphenylacetodinitril,

$$\begin{matrix} CH_3 . C{=}N . C_6H_4(OCH_3) \\ | \\ CH_2 . CN \end{matrix},$$

wird durch Wechselwirkung von Acetodinitril und salzsaurem p-Anisidin in wäßriger Lösung als Fällung gewonnen, die aus Alkohol schwach rötliche Nadeln vom Schmp. 123° liefert.

0,1009 g gaben 13,1 ccm N bei 18° und 752 mm.

$C_{11}H_{12}N_2O$. Gef. N (14,9) +0,18%.

Mit o-Anisidin scheint die Reaktion anders zu verlaufen; sie bedarf noch der Aufklärung.

Einwirkung von salpetriger Säure auf N-Phenylacetodinitril.

Diese Reaktion, in Eisessiglösung mit Salpetrigsäuregas unter Abkühlung ausgeführt, liefert nach Versetzen der Lösung mit Wasser ein dunkelrotes Gemisch von zwei Verbindungen, deren eine in Natronlauge lösliche von der anderen, darin unlöslichen, leicht zu trennen ist.

Die erste, durch verdünnte Salzsäure als hellgelbe, in Alkohol, Äther, Aceton lösliche Fällung erhalten, ist mutmaßlich das Isonitrosoderivat des N-Phenylacetodinitrils,

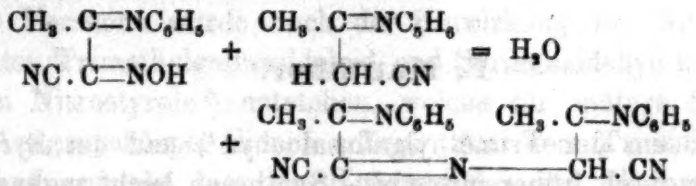
$$\begin{matrix} CH_3 . C{=}NC_6H_5 \\ | \\ NC . C(NOH) \end{matrix}.$$

Die Löslichkeit in Natronlauge und seine Analyse sprechen dafür.

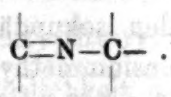
0,0867 g gaben 0,2029 g CO_2 und 0,0418 g H_2O.
0,1161 g gaben 22,6 ccm N bei 15° und 754 mm.

$C_{10}H_9N_3O$. Gef. C (64,15) −0,32; H (4,81) +0,58; N (22,46) + 0,07 %.

Die von Natronlauge nicht gelöste Verbindung, aus Alkohol als ziegelrotes Pulver vom Schmp. 270° erhalten, entsteht offenbar aus dem oben beschriebenen Isonitrosoderivat durch Wechselwirkung mit noch nicht verändertem N-Phenylacetodinitril gemäß der Gleichung:



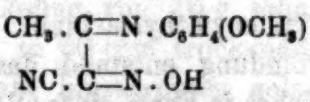
Für diese Bildungsweise spricht außer der Zusammensetzung die Beobachtung, daß man mehr von dieser Verbindung als von der anderen erhält, wenn man während des Einleitens der salpetrigen Säure nach Bildung einer geringen Menge Isonitrosoverbindung allmählich das N-Phenylderivat des Dinitrils weiter einträgt. Die starke Färbung deutet wohl auf die chromophore Atomgruppe:



0,1044 g gaben 0,2804 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
0,0847 g gaben 16,2 ccm N bei 16° und 743 mm.

$C_{20}H_{17}N_3$. Gef. C (73,4) −0,15; H (5,2) +0,75; N (21,41) +0,27 %.

Aus dem obigen p-Methoxyphenylacetodinitril gelang nur die Darstellung des in Natronlauge löslichen Isonitrosoderivates,



welches aus Alkohol in gelben, bei 155° schmelzenden Nadeln krystallisierte.

0,0709 g gaben 11,4 ccm N bei 7° und 752 mm.

$C_{11}H_{11}N_3O_2$. Gef. N (19,35) −0,15 %.

Dresden, August 1915.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Zur Kenntnis des Trimethylgallusaldehyds und des Syringaaldehyds;

von

F. Mauthner.

Nachdem der Trimethylgallusaldehyd[1]) und der Syringaaldehyd[2]) durch früher mitgeteilte Synthesen leicht zugängliche Verbindungen geworden sind, stellte ich bereits vor einiger Zeit die Untersuchung[3]) der Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Trimethylgallusaldehyd in Aussicht, welche Untersuchung ich wegen anderer Arbeiten erst jetzt zu Ende führen konnte. Diese Untersuchung hatte ergeben, daß die Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf den Trimethylgallusaldehyd in normaler Weise erfolgt und zur Bildung der entsprechenden sekundären Alkohole führt. Be der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf den Trimethylgallusaldehyd entstand das 3,4,5-Trimethoxyphenylmethlcarbinol. Die Konstitution dieser Verbindung konnte dadurch festgestellt werden, daß es durch Oxydation mittels Beckmannscher Mischung zum 3,4,5-Trimethoxyacetophenon führte. Die Konstitution dieser Verbindung habe ich schon früher[4]) durch zwei verschiedene Synthesen bestimmt. In der Reaktion zwischen Magnesiumäthyljodid und dem Trimethylgallusaldehyd entsteht das 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylcarbinol. Bei der Oxydation dieser letzteren Verbindung entstand das 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon, welches in Form eines Öles erhalten und durch sein Paranitrophenylhydrazon charakterisiert wurde. Außerdem wurde die Synthese mehrerer vom Trimethylgallusaldehyd sich

[1]) F. Mauthner, Ber. 41, 920 (1908).
[2]) F. Mauthner, Ann. Chem. 395, 273.
[3]) F. Mauthner, Ber. 41, 2533 (1908).
[4]) Dies. Journ. [2] 82, 275 (1910).

ableitender Chalkone durchgeführt, da der Trimethylgallusaldehyd zur Synthese von Flavonen ein zweckmäßiger Ausgangskörper sein dürfte. Nach dem Verfahren von Kostaneki[1]) entstand bei der Kondensation des Trimethylgallusaldehyds mit Trimethylgallacetophenon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von konz. Natronlauge das 3′,4′,5′-3,4,5-Hexamethoxychalkon. Bei der Kondensation des Trimethylgallusaldehyds mit Acetoveratrol unter den obigen Versuchsbedingungen entstand das 4′,5′-3,4,5-Pentamethoxychalkon. Anschließend an diese Versuche wurde noch die Einwirkung von Nitromethan auf den Trimethylgallusaldehyd und Syringaaldehyd untersucht, wobei Nitrostyrole[2]) entstehen, welche für spätere Synthesen als Ausgangskörper dienen sollen. Aus dem Trimethylgallusaldehyd entsteht bei der Kondensation mit Nitromethan in alkoholisch-alkalischer Lösung das 3,4,5-Trimethoxynitrostyrol. Auch beim Syringaaldehyd erfolgt die obige Reaktion, ohne daß man die Hydroxylgruppe zuerst acetylieren müßte, mit der gleichen Leichtigkeit und lieferte das 4-Oxy-3,4-dimethoxynitrostyrol.

Experimenteller Teil.

3,4,5-Trimethoxyphenylmethylcarbinol.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Trimethylgallusaldehyds in Äther wurde die benzolische Lösung desselben auf die in üblicher Weise dargestellte ätherische Methylmagnesiumjodidlösung einwirken gelassen.

Aus 1,5 g Magnesiumspänen, 9 g Jodmethyl und 60 ccm absolutem Äther wurde eine Methylmagnesiumjodidlösung hergestellt. Das Reaktionsgefäß wurde durch Eiswasser gut abgekühlt und eine Lösung von 10 g scharf getrocknetem Trimethylgallusaldehyd in 50 ccm trockenem Benzol durch einen Tropftrichter langsam hinzutropfen gelassen, wobei während der ganzen Reaktion kräftig der Kolben umgeschüttelt wurde. Nachher wurde das Reaktionsgemisch noch $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann der Kolbeninhalt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Flüssig-

[1]) Ber. 31, 698; 32, 311.
[2]) K. W. Rosenmund, Ber. 42, 4778 (1909).

keit wurde mit Äther gut ausgezogen und die ätherische Lösung zur Entfernung von eventuell kleinen Mengen unveränderten Trimethylgallusaldehyds zuerst mit einer konzentrierten und dann mehrere Male mit einer 10prozent. Bisulfitlösung gut durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde hierauf nochmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der ölige Rückstand der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die Substanz ging als farbloses Öl bei 11 mm Druck und 179°—180° über. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals fraktioniert destilliert. Ausbeute 65%.

0,1607 g gaben 0,3644 g CO_2 und 0,1064 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	62,26	62,46 %
H	7,54	7,35 „ .

Nach der Analyse stellt das Produkt das 3,4,5-Trimethoxyphenylmethylcarbinol dar, dessen Konstitution noch dadurch festgestellt wurde, daß es durch Oxydation mittels Chromsäuregemisch in das 3,4,5-Trimethoxyacetophenon übergeführt wurde. Die so erhaltene Verbindung erwies sich identisch mit dem früher schon von mir dargestellten Trimethylgallacetophenon. 3,2 g des Öles wurden mit einer Beckmannschen Mischung aus 4,7 g Kaliumbichromat, 3,9 g Schwefelsäure und 30 ccm Wasser zusammengeschüttelt unter äußerer Kühlung, so daß die Temperatur 60° nicht übersteige. Nach dem Erkalten des Gemisches wird die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, wobei ein schwach gelb gefärbtes Öl zurückbleibt, welches bald erstarrt. Um ölige Bestandteile zu entfernen, wird die Substanz auf einen Tonteller gepreßt und zur weiteren Reinigung aus Ligroin umkrystallisiert.

0,1658 g gaben 0,3802 g CO_2 und 0,0992 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4$:		Gefunden:
C	62,85	62,54 %
H	6,66	6,38 „ .

Durch den bei 72° liegenden Schmelzpunkt, die Analyse und das Nitrophenylhydrazon konnte es mit dem früher schon von mir beschriebenen Trimethylgallacetophenon identifiziert werden.

3,4,5-Trimethoxyphenyläthylcarbinol.

Die Darstellung obiger Verbindung wurde wie folgt ausgeführt: 1,5 g Magnesium, 10 g Jodäthyl und 70 ccm Äther wurden in bekannter Weise zur Reaktion gebracht. In die durch Eiswasser abgekühlte Masse ließ man eine Lösung von 10 g Trimethylgallusaldehyd in 50 ccm Benzol durch einen Tropftrichter unter kräftigem Schütteln langsam hinzutropfen. Nachher wurde noch eine halbe Stunde lang das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt, dann der Kolbeninhalt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Flüssigkeit wurde mit Äther ausgezogen und die Lösung zuerst mit konzentrierter, dann mit verdünnter Bisulfitlösung öfter durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert destilliert. Das Produkt ging als farbloses Öl unter 11 mm Druck bei 184°—185° über. Das zur Analyse dienende Präparat wurde nochmals fraktioniert. Ausbeute 60%.

0,1514 g gaben 0,3588 g CO_2 und 0,1057 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	63,71	63,71 %
H	7,96	7,75 „ .

Zur Konstitutionsbestimmung wurde das obige Präparat der Oxydation unterworfen, wobei das 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylketon resultierte, welches in Form seines Nitrophenylhydrazons isoliert wurde.

2,9 g des 3,4,5-Trimethoxyphenyläthylcarbinols wurden mit einer Lösung von 4,3 g Kaliumbichromat in 25 g Wasser und 3,6 g konzentrierter Schwefelsäure durchgeschüttelt, wobei durch äußere Kühlung dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur nicht über 60° steige. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel ließ nach dem Abdestillieren ein schwach gelb gefärbtes Öl zurück. Das Produkt (3 g) wurde in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit 2 g Paranitrophenylhydrazin, in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Konden-

sationsprodukt aus, welches abfiltriert, getrocknet und zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1629 g gaben 0,3589 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.
0,1114 g gaben 11,8 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_5N_3$:		Gefunden:
C	60,16	60,11 %
H	5,84	5,47 „
N	11,69	11,93 „ .

Das Nitrophenylhydrazon bildet rotbraune Nadeln, die bei 170°—171° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. In Ligroin ist die Verbindung sehr schwer löslich, in Petroläther unlöslich.

3′,4′,5′-3,4,5-Hexamethoxychalkon.

Das zur Darstellung obiger Verbindung nötige Trimethylgallacetophenon wurde nach dem früher angegebenen Verfahren[1]) dargestellt.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt: 1,8 g Trimethylgallusaldehyd und 1,1 g Trimethylgallacetophenon wurden in 46 ccm Alkohol gelöst. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden 10 g 50 prozent. Natronlauge zur Lösung hinzugefügt und über Nacht an einem warmen Orte stehen gelassen, wobei das Produkt in gelben Blättchen sich ausschied. Ausbeute 2 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1516 g gaben 0,3601 g CO_2 und 0,0833 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_7$:		Gefunden:
C	64,94	64,71 %
H	6,18	6,10 „ .

Das Chalkon krystallisiert in schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 128°—129° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Petroläther ist die Substanz in der Wärme auch schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit blutroter Farbe auf.

4′,5′-3,4,5-Pentamethoxychalkon.

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige Acetoveratrol wurde nach der Friedel und Craftsschen Synthese[2]) gewonnen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 278 (1910).
[2]) Gattermann, Ber. 32, 1199 (1890).

Zur Kondensation wurden 1,1 g Acetoveratrol und 1,2 g Trimethylgallusaldehyd in 20 ccm Alkohol gelöst. Dann wurden 5 g 50prozent. Natronlauge hinzugefügt und bis zum nächsten Tage an einem warmen Orte stehen gelassen, wobei sich das Kondensationsprodukt ausschied. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,3 g.

0,1604 g gaben 0,3940 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_6$:		Gefunden:
C	67,03	66,99 %
H	6,14	6,22 „ .

Die Substanz krystallisiert in hellgelben Blättchen, die bei 131°—132° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In Ligroin löst sich die Substanz leicht in der Wärme. Petroläther löst den Körper in der Wärme auch nur wenig. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Chalkon mit blutroter Farbe löslich.

3,4,5-Trimethoxynitrostyrol.

Die Kondensation der nachfolgenden Aldehyde wurde entsprechend den Angaben von Rosenmund[1]) ausgeführt.

6 g Trimethylgallusaldehyd wurden in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und zur Lösung 4 g Nitromethan hinzugefügt. Die Lösung wurde durch ein Kältegemisch auf −5° abgekühlt und langsam aus 8 g Kaliumhydroxyd, 8 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol bereitete alkoholische Kalilösung hinzugefügt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über −5° steige. Das Gemisch wurde eine Viertelstunde lang bei 0° stehen gelassen, hierauf 50 ccm Wasser und etwas Eis hinzugefügt. Eine ebenfalls durch Eisstücke abgekühlte Mischung von 100 ccm konz. Salzsäure und 300 ccm Wasser wurde zur obigen Lösung unter Umrühren hinzugefügt, wobei sich das Nitrostyrol ausscheidet. Man läßt es 1/4 Stunde lang stehen, saugt ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet es auf dem Tonteller. Zur weiteren Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 80%.

0,1360 g gaben 0,2754 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.
0,1920 g gaben 9,0 ccm N bei 14° und 770 mm.

[1]) A. a. O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_5N$:		Gefunden:
C	55,23	55,22 %
H	5,43	5,54 „
N	5,85	5,56 „ .

Das Styrol löst sich leicht in Alkohol und Äther. In warmem Ligroin löst sich der Körper leicht, ist dagegen in warmem Petroläther nur schwer löslich. Gelbe, bei 119°—120° schmelzende Blättchen. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit roter Farbe auf.

4-Oxy-3,5-dimethoxynitrostyrol.

2 g Syringaaldehyd und 1 g Nitromethan wurden in 5 ccm Alkohol gelöst. Die mit Hilfe einer Kältemischung auf −5° abgekühlte Lösung wird mit einer Mischung aus 2 g Kaliumhydroxyd, 2 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol versetzt, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nicht über −5° steige. Nachher wird das Reaktionsgemisch $^1/_4$ Stunde lang in der Kältemischung stehen gelassen, dann mit 12 ccm Wasser und einigen Eisstücken versetzt. Das Gemisch wird in eine durch Eisstücke abgekühlte Lösung von 25 ccm konz. Salzsäure und 75 ccm Wasser gegossen, wobei sich das Kondensationsprodukt abscheidet. Die abgenutschte Krystallmasse wird auf dem Tonteller getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 69%.

0,1186 g gaben 0,2230 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.
0,1325 g gaben 7,4 ccm N bei 21° und 772 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_5$:		Gefunden:
C	53,33	53,52 %
H	4,88	4,87 „
N	6,22	6,34 „ .

Die Verbindung krystallisiert in kleinen gelben Blättchen, die bei 115°—116° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. In Petroläther ist die Substanz in der Wärme auch nur wenig löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe.

3,5-Dimethoxy-4-acetoxy-(α)-benzoyliminozimtsäureanhydrid.

2,6 g Syringaaldehyd, 2,6 g Hippursäure und 1,5 g wasserfreies Natriumacetat wurden in einem Porzellanmörser innig

verrieben. Das Gemisch wurde mit 6,5 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und im siedenden Wasserbade 2 Stunden lang erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abgesogen, mit Alkohol und Wasser gut ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1,8 g. Wie die nachfolgende Analyse zeigt, erfolgt bei der Kondensation auch eine Acetylierung der freien Hydroxylgruppe im Benzolkern.

0,1517 g gaben 0,3637 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.
0,1473 g gaben 5,25 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_6$:		Gefunden:
C	65,39	65,37 %
H	4,63	4,81 „
N	3,81	4,13 „ .

Die Verbindung bildet citronengelbe Nadeln, die bei 212° bis 213° schmelzen; sie löst sich leicht in der Wärme in Alkohol, Benzol und Ligroin. Warmer Petroläther löst sie nur schwer. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit roter Farbe aufgenommen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Herrn G. Szönyi ausgeführt worden.

Budapest, 10. Juli 1915.

Beitrag zur Oxydation phenolartiger Substanzen;

von

Adolf Jolles.

[Aus dem chem. Laboratorium von Prof. A. Jolles in Wien.]

An anderer Stelle beschrieb ich eine neue Reaktion des Harnindikans[1]) die darauf beruht, daß die Indoxylschwefelsäure des Harns bei Gegenwart von Thymol durch Einwirkung der Eisenchloridsalzsäure nicht in gewöhnlichen Indigo, sondern in eine andere, die Reaktionsflüssigkeit schön violett färbende Substanz übergeht. Ich habe diese Reaktion näher untersucht, einesteils, um sie womöglich der quantitativen Indikanbestimmung im Harn dienstbar zu machen, andernteils, weil dieselbe auch an sich dem Organiker Interesse bietet.

Da aus Thymol allein bei Einwirkung von Eisenchlorid in stark saurer Lösung keine gefärbte Substanz entsteht, so konnte die Violettfärbung bei der oben beschriebenen Reaktion nur von der gemeinsamen Oxydation des Indoxyls und Thymols herrühren. Es ist nun durch die Untersuchungen P. Friedländers[2]) bekannt, daß sich Indoxyl mit Phenolen zu „Zweikernchinonen" vereinigt, die entweder dem indigoiden Typus oder dem isomeren indolignoiden angehören. Es lag nahe, die Bildung ähnlicher Stoffe bei der von mir beschriebenen Reaktion des Indikans zu vermuten. Tatsächlich hat es sich gezeigt, daß außer dem Thymol auch noch andere Stoffe mit Phenolhydroxylgruppen bei der gemeinsamen Oxydation mit Indoxyl ähnliche Verbindungen geben.

In folgendem beschreibe ich die bei der gemeinsamen Oxydation von Indoxyl mit verschiedenen Phenolen erhaltenen Verbindungen, die zum Teil noch nicht dargestellt worden sind.

---

[1]) Z. physiol. Chem. **87**, 310 (1914).
[2]) Monatsh. f. Chem. **29**, 359, 375 (1908).

4-Cymol-2-indolindolignon.

Die Isolierung dieser Substanz bereitete anfänglich infolge der Verunreinigungen der technischen Indoxylsäure[1]) große Schwierigkeiten. Dagegen gelingt die Bereitung gut nach folgender Vorschrift.

30 g technische Indoxylsäure werden mit Wasser in der Hitze möglichst erschöpft, und die Lösung des Indoxyls von den ungelösten harzigen Verunreinigungen abfiltriert. Nun wird das zum Teil ausgeschiedene Indoxyl durch einen geringen Zusatz von Eisessig wieder in Lösung gebracht, eine Eisessiglösung von 25 g Thymol hinzugefügt und das Gemisch unter gutem Rühren in überschüssige Eisenchloridsalzsäure (enthaltend 110 g Ferrichlorid und 300 ccm konz. Salzsäure) eingetragen. Das Ganze wird nun, ebenfalls unter Rühren, in konz. Sodalösung eingetragen, wobei sich eine rotbraune Masse abscheidet. Man saugt von dieser ab, wäscht mit Wasser, trocknet und zieht hierauf zur Entfernung des überschüssigen, d. h. nicht in Reaktion getretenen Thymols mit Petroläther aus. Schließlich extrahiert man die aus dem entstandenen Körper und Ferrihydroxyd bestehende Masse mit Äther im Soxhletapparat und krystallisiert schließlich den Rückstand der ätherischen Lösung zweimal aus Nitrobenzol um. Man erhält auf diese Weise schöne rote Prismen mit aufgesetzten Pyramiden, die bei 218° bis 220° unter Zersetzung schmelzen.

0,2107 g gaben 0,5950 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.
0,3985 g gaben 18,0 ccm N bei 15° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_2$:		Gefunden:
C	77,38	77,01 %
H	6,14	6,11 „
N	5,02	5,25 „ .

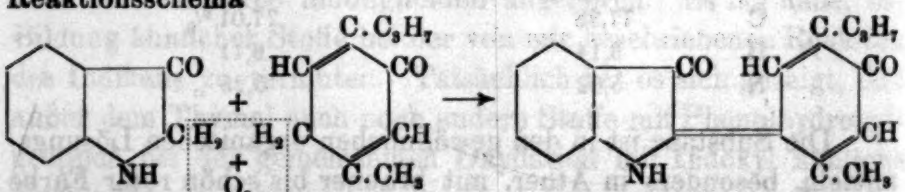
Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, besonders in Äther, mit brauner bis schön roter Farbe löslich. Bei Zusatz von Salzsäure schlägt diese Farbe in ein schönes Violett um, das bei Neutralisation oder beim Auswaschen der Säure mit Wasser wieder der ursprünglichen Färbung Platz macht. In konz. Alkali löst sich die Substanz

[1]) Der Bad. Anilin- u. Sodafabrik danke ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung einer größeren Menge von Indoxylsäure.

mit gelber Farbe auf, und kann aus der nicht gekochten Lösung durch Ansäuern wieder gewonnen werden.

Aus der Lösung in verdünntem Alkali ist die Substanz selbst nach dem Kochen noch unverändert mit Säure fällbar. Mit Salzsäure vereinigt sich die Substanz zu einem Salz. Zur Entscheidung, ob der Substanz die indigoide oder die indolignoide Formulierung zukommt, wurde nach dem Vorgange P. Friedländers ihr Verhalten gegen Alkali bei höherer Temperatur untersucht. Der indigoide Farbstoff hätte hierbei neben Anthranilsäure den noch nicht bekannten o-Thymotinaldehyd liefern müssen.

2 g Substanz wurden mit 20 g 10 prozent. Natronlauge so lange gekocht, bis beim Ansäuern einer Probe keine Rückbildung des Farbstoffes mehr eintrat und hierauf die gesamte Reaktionsmasse mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wobei sich eine braungelbe, amorphe Masse abschied. Im Filtrate konnte die Anthranilsäure nachgewiesen werden, jedoch gelang es nicht, aus dem Rückstande das andere Spaltprodukt rein zu gewinnen. Trotzdem glaube ich mit Sicherheit annehmen zu können, daß nicht o-, sondern p-Thymotinaldehyd als zweites Spaltungsprodukt auftritt, da in dem wasserunlöslichen Anteil der angesäuerten Spaltmasse kein mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt enthalten ist, der o-Thymotinaldehyd aber wie jeder aromatische o-Oxyaldehyd mit Wasserdämpfen flüchtig sein soll. Auf Grund dieser Untersuchung mußte also dem durch gemeinsame Oxydation von Thymol und Indoxyl mittels Ferrichlorid dargestellten Produkte nach folgendem Reaktionsschema



Indoxyl, tautomere Form — Thymol, tautomere Form — 4-Cymol-2-indolindolignon (coerulignonartige Verbindung)

die coerulignonartige Struktur und mithin nach Friedländers Nomenklatur die Bezeichnung 4-Cymol-2-indolindolignon beigelegt werden, was noch dadurch gestützt wird, daß der Körper durchaus keinen tinktoriellen Charakter zeigt, indem er

weder zur ungebeizten, noch zur gebeizten tierischen oder pflanzlichen Faser irgend welche Affinität besitzt, ein Verhalten, welches bei einem Stoffe von indigoider Struktur kaum möglich erscheint. Ebenso auffällig erscheint mir die große Löslichkeit in verschiedenen Solventien. Sehr merkwürdig in dieser Hinsicht ist jedenfalls auch das Verhalten gegen Salzsäure.

Es wurde schon oben erwähnt, daß beim Zufügen von Salzsäure von höherer Konzentration zur Lösung der Substanz in Äther oder Chloroform ein Farbenumschlag des ursprünglichen Rot in ein schönes, tiefes Violett erfolgt. Versuche zeigten, daß es bei Chloroformlösungen einer verhältnismäßig konzentrierten (etwa 3,5 fach normal) Salzsäure bedarf, um die Färbung hervorzurufen, die wahrscheinlich einer Salzbildung zuzuschreiben ist.

In Chloroform würde eben nur diejenige Menge Chlorwasserstoff zur Verfügung stehen, die aus der wäßrigen Salzsäure dem Verteilungsgesetz entsprechend aufgenommen wird, und diese muß bei der Berührung des Chloroforms mit konz. Salzsäure größer sein, als bei der mit verdünnter Salzsäure. Nimmt man „konz. Salzsäure" des Handels, so geht ein geringer Teil des Farbstoffes auch in die wäßrige Lösung über. Auch mit anderen konz. Säuren ist die gleiche Erscheinung zu beobachten.

Ebenso wie das Thymol verhält sich das p-Bromthymol, welches durch direkte Bromierung von Thymol nach der Methode von Plancher[1]) erhalten wird. Der so gewonnene Körper ist dem von Thymol abgeleiteten auch in seinem Verhalten gegen Säuren und Wasser ähnlich und zum Indikannachweis ebenso geeignet.

Besser als aus der technischen Indoxylsäure dürfte sich das 4-Cymol-2-indolindolignon aus dem N-Acetindoxyl darstellen lassen, das in reiner Form erhältlich und beständig ist. Mit der mir zur Verfügung stehenden geringen Menge[2]) konnte ich nur einen Versuch der Darstellung durchführen. Die äquivalenten Mengen N-Acetindoxyl und Thymol wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge

[1]) Gazz. chim. 23 [2], 76.

[2]) Dieses Präparat verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Farbenfabrik vorm. J. Bayer & Co, Leverkusen, denen ich auch hier bestens danke.

Eisenchlorid, gelöst in konz. Salzsäure, in der Kälte 5 Tage lang stehen gelassen. Dabei fand unter Abspaltung der Acetylgruppe die Bildung der Substanz statt, die sich zum Teil ölig, zum Teil als Krystallkuchen abschied. Nun wurde das Ganze in konz. Natriumcarbonatlösung unter Rühren eingetragen und bis zum Kochen erwärmt, der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und nach dem Auskochen mit Petroläther mit Alkohol extrahiert. Der Rückstand des Extraktes wurde in Äther gelöst und mit Salzsäuregas gefällt. Es fiel die Substanz aber schmierig aus. Sie wurde deshalb mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und aus der gelb gefärbten Lösung in schön ziegelroten Flocken gefällt. Diese wurden abfiltriert, getrocknet, in Äther gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gefällt. Nun schied sich das salzsaure Salz in kurzen Prismen von braunschwarzer Farbe aus, die beim Trocknen oder beim Befeuchten mit Wasser die Salzsäure abgeben und die ursprüngliche rote Substanz in reiner Form wiedergeben. Über Schwefelsäure im Exsiccator ist das salzsaure Salz haltbar. Es löst sich in Alkohol und Chloroform mit schöner tiefvioletter Farbe auf. In diesen Lösungen wird durch bloßes Verdünnen bzw. Schütteln mit Wasser die rote Farbe der salzsäurefreien Substanz hergestellt. Eine Analyse des salzsauren Salzes ergab, daß ein Molekül Salzsäure gebunden ist.

0,0736 g gaben 0,0322 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_2 + HCl$:		Gefunden:
Cl	11,24	11,80 %.

Die aus N-Acetindoxyl gewonnene und nicht über das salzsaure Salz gereinigte Substanz krystallisiert man aus Nitrobenzol, wie oben angegeben, um, doch ist ihr immer eine hellgraue Substanz beigemengt, die sich so nicht entfernen läßt.

2-Naphtalin-2-indolindigo und 4-Naphtalin-2-indolindolignon.

Die Ausführung der Reaktion erfolgte ebenso, wie vorstehend beschrieben, nur daß statt des Thymols 24,5 g α-Naphtol verwendet wurden. Zur Trennung der beiden Isomeren wurde das vom überschüssigen α-Naphtol mittels Petroläther befreite Reaktionsprodukt nach Friedländer mit verdünnter Soda-

lösung ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging und aus der grüngefärbten Lösung mit Säure das 4-Naphtalin-2-indolindolignon gefällt. Der Rückstand wurde aus Xylol umkrystallisiert. Beide Substanzen zeigten das von Bezdzik und Friedländer[1]) angegebene Verhalten.

0,2865 g der Substanz aus dem Rückstand (indigoider Farbstoff) gaben 0,8290 g CO_2 und 0,1027 g H_2O.

0,2813 g gaben 11,6 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$:		Gefunden:
C	79,12	78,92 %
H	4,06	4,01 „
N	5,13	4,88 „ .

0,3207 g der (aus der alkalischen Lösung) indolignoiden Substanz gaben 0,9320 g CO_2 und 0,1196 g H_2O.

0,2535 g gaben 10,4 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$:		Gefunden:
C	79,12	79,26 %
H	4,06	4,17 „
N	5,13	4,66 „ .

Bei der Alkalispaltung wurden die erwarteten Spaltungsprodukte: α-Naphtolaldehyd (Schmp. 58°—59°) und Anthranilsäure nachgewiesen. Ein ganz ähnliches Verhalten wie das α-Naphtol zeigt auch die Naphtolsulfonsäure-1,4 (Neville-Winthersche Säure), doch wurde diese Reaktion nicht weiter verfolgt.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 29, 375 (1908).

Über Gewinnung von Pikraten des Äthylpyridoniums und analoger Basen;

von

R. Frh. von Walther.

Zu meiner Abhandlung über dieses Thema[1]) weist Herr M. Kohn[2]) mit Recht darauf hin, daß der in der Arbeit liegende Gesichtspunkt schon in seinen wesentlichen Teilen durch eine Arbeit der Herren M. Kohn und F. Gauer, Wiener Monatsh. 1913, festgelegt ist. Meine Untersuchungen über das Verhalten des Äthyläthers der Pikrinsäure und tertiären Basen ist demnach nur eine Vermehrung des Tatsachenmaterials auf dem einschlägigen Arbeitsgebiet. Die von mir angegebene Umsetzungsmöglichkeit des Pyridinpikrats mit Orthoameisenäther ist als neuer Befund und vielleicht als willkommene Erweiterung der Reaktion anzusehen.

Dresden, im August 1915.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 91, 329 (1915).
[2]) Dies. Journ. [2] 91, 468 (1915).